



**HAL**  
open science

# Etude de l'influence de différents adjuvants sur l'état de dispersion et la réactivité de pâtes de ciments sulfoalumineux bélitiques

Angélique Barneoud Chapelier

## ► To cite this version:

Angélique Barneoud Chapelier. Etude de l'influence de différents adjuvants sur l'état de dispersion et la réactivité de pâtes de ciments sulfoalumineux bélitiques. Matériaux. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2020. Français. NNT : 2020EMAL0006 . tel-03177552

**HAL Id: tel-03177552**

**<https://theses.hal.science/tel-03177552>**

Submitted on 23 Mar 2021

**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.

# THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES D'ALÈS (IMT MINES ALÈS)

En chimie et physico-chimie des matériaux

École doctorale SCB – Sciences Chimiques Balard  
Unité de recherche UMR5508 LMGC - Equipe DMS

## Etude de l'influence de différents adjuvants sur l'état de dispersion et la réactivité de pâtes de ciments sulfoalumineux bélitiques

Présentée par Angélique BARNEOUD-CHAPELIER  
Le 19 novembre 2020

Sous la direction de Gwenn LE SAOUT  
et Nathalie AZEMA

Devant le jury composé de

Martin CYR, Professeur, Université de Toulouse

Philippe GROSSEAU, Directeur de Recherche, Ecole des Mines de Saint Etienne

Blandine ALBERT, Ingénieure de Recherche, Lafarge-Holcim Innovation Center

Vanessa KOCABA, Directrice de Recherche, Société Chryso

Gwenn LE SAOUT, Professeur, IMT Mines Alès

Nathalie AZEMA, Professeure, IMT Mines Alès

Youssef EL BITOURI, Maître Assistant, IMT Mines Alès

Président du jury, Rapporteur

Rapporteur

Examinatrice

Examinatrice

Directeur de Thèse

Co-Directrice de Thèse

Encadrant



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER





# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse, non seulement pour avoir pris le temps d'évaluer mon travail, mais également pour tous les commentaires très constructifs et la discussion intéressante qui ont suivi ma présentation. Grâce à vous, Monsieur Cyr, Monsieur Grosseau, Madame Albert et Madame Kocaba, j'ai passé un super moment lors de ma soutenance, et ai beaucoup appris de vos remarques très pertinentes.

Cette thèse a été financée par l'ED SCB, à l'aide d'une dotation IMT Mines Alès, et effectuée dans ses locaux, au sein du C2MA. Je tiens à remercier José-Marie Lopez-Cuesta, directeur du centre, pour son accueil au laboratoire, et pour m'avoir permis de finaliser mes essais à long terme durant le confinement. Un grand merci également à Eric Garcia-Diaz, directeur du pôle MSGC pour son accueil chaleureux au sein de l'équipe, et à Patrick Ienny, directeur de l'équipe DMS (UMR LMGC), pour sa considération – je suis notamment très reconnaissante d'avoir pu soutenir sous contrat.

Je tiens à remercier mon équipe d'encadrement, en commençant par mes directeurs de thèse Gwenn Le Saout et Nathalie Azéma. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée en me donnant beaucoup d'autonomie. Merci pour toutes les discussions que nous avons pu avoir. Votre soutien durant ces trois ans m'a beaucoup touchée, et j'ai, grâce à vous, appris beaucoup de choses. Un grand merci également à Youssef El Bitouri qui a encadré cette thèse en se montrant très disponible, et avec qui j'ai également eu des discussions très intéressantes, entre autres lors du développement de méthodes de rhéologie – qui n'était pas une mince affaire. Merci à tous pour vos précieux conseils.

Beaucoup de personnes ont également contribué à l'accomplissement de ce travail, et avec qui il était très agréable de travailler. Je remercie en premier lieu Kevin, qui m'a formée à un grand nombre d'appareils, s'est déplacé à chaque fois que j'ai eu une question, a pris le temps de réfléchir avec moi sur une multitude de petites choses qui ont eu énormément d'importance... La liste ne pourrait être exhaustive sur l'aide qu'il m'a apporté, et ce, avec de la bonne humeur. Merci à Jean-Claude pour son assistance au MEB, je garderai un super souvenir de nos papotages. Merci à Etienne, Florian et Alexandre pour leur assistance avec les presses et leur patience devant mon manque de connaissances en mécanique. Merci à Alain pour l'imprégnation et le polissage de mes échantillons, pour m'avoir laissé utiliser le matériel présent dans son bureau (aussi pour les recommandations de jolis coins à aller voir dans le Gard !). Merci à Thierry pour les mesures ICP. Merci à Romain et Arnaud pour l'impression 3D des moules de compression et des porte-échantillons que j'ai utilisés en DRX *insitu*. Merci à toutes les personnes qui ont répondu à mes questions sur des méthodes d'analyse, je pense par exemple à Claire et Belkacem. Un grand merci à Solange, sans qui je n'aurais jamais su à qui m'adresser pour quoi que ce soit, merci également pour son écoute et ses précieux

conseil. Enfin, merci à l'ensemble du personnel du C2MA pour la bonne ambiance qui y règne.

Cette thèse n'aurait pas pu être ce qu'elle a été sans la bonne entente au sein du laboratoire, notamment entre doctorants et avec les post-doctorants. Merci à tous les anciens pour leur accueil : Marie, Axel, Laurent, Charlotte, Benjamin (grâce à qui j'inculque à qui veut m'écouter chanter que faire s'il a faim), Magalie, Alexandra, William, Damien, Charles, et le fameux padre : Julien. Parmi ceux arrivés la même année, je ne peux commencer que par Romain, ma plus belle rencontre du laboratoire, merci pour tout ce qu'on partage au quotidien. Je remercie Rachel et Gisèle, pour leur soutien, leur amitié, leurs confidences, leurs plaisanteries... Tout cela m'est très précieux, et nos petites pauses vont beaucoup me manquer (presque autant que d'entendre Gisèle évaluer les distances ahah). Un grand merci à Haithem pour son amitié, ses blagues et ses précieux conseils, j'espère qu'à l'avenir on pourra continuer à se tirer vers le haut, se motiver, se remonter le moral. Merci à Léa, pour sa patience et toutes ses petites attentions. Je remercie également les doctorants arrivés plus tard : Ahmed, Rob (you're really missed in France, thanks for your support, pragmatism, advices, and all the beers we shared), Valentin (merci de toujours me faire rire [même quand je suis la seule à saisir la blague ahah], et pour tous les services que tu m'as rendu, tu es le meilleur taxi dont on puisse rêver), Kubra (les câlins :-)), Léa (bizarrement toutes nos conversations finissaient sur de l'humour noir, et ça fait drôlement du bien !), Matthieu, Faiza (merci pour ton écoute), Estelle, Nour, Raissa, Amel, Youssef (on aurait pu faire un concours, mais malheureusement tu gagnes – merci pour toutes les petites pauses), Hamid, Jamila (je trouve les dessins de chats très mignons !), Thibault, Wahab, Adrien (super voisin de bureau), et enfin Mimoune (merci pour le prêt de bureau pour ma soutenance). Je garderai de bons souvenirs de mes échanges avec chacun d'entre eux, que ce soit pour des questions de travail ou en dehors du labo.

Enfin, je remercie mes proches ; un grand merci à Jacques, qui a su m'écouter et me dire ce que j'avais besoin d'entendre, au moment où j'en ai eu besoin. Il a su me donner les meilleurs conseils. Un grand merci à ma Vavache, tu es comme une sœur pour moi, mais en mieux. Je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui sans toi, et sache que rien ne m'a plus donné le sourire durant cette thèse que de penser à ma filleule, merci. Merci à Louisa, sans qui je ne me souviens plus à quoi ressemblait ma vie. On partage tout, peut-être pas assez souvent, mais merci pour ton écoute, tes conseils, ton amitié qui me sont indispensables. Un grand merci à tous les membres de ma famille pour leur soutien, et pour avoir (presque) tous assisté à ma présentation. Notamment merci à Jean-Michel, qui était encore plus enthousiaste que moi à l'idée de ma soutenance, à mon grand-père, qui a toujours été là pour moi, à Denise, qui dit toujours ce qu'il faut, quand il le faut... Et le meilleur pour la fin : un grand merci du fond du cœur à ma mère, qui m'a toujours encouragée et poussée à faire les choses que j'aime, et m'a appris à m'en donner les moyens.

# Résumé

Les enjeux climatiques actuels ont donné lieu à l'émergence de ciments bas carbone, notamment les ciments sulfoalumineux bélitiques (CSAB). Ces ciments sont récents et la littérature est limitée à leur sujet. Ainsi, peu d'études en présence d'adjuvants ont été publiées, alors que ces derniers sont des composants clés du béton. En effet, la maîtrise de l'état frais des bétons est tributaire de leur utilisation, que ce soient des plastifiants (ou super-plastifiants) permettant de maîtriser l'ouvrabilité sans ajout d'eau, ou des modulateurs de temps de prise tels que les retardateurs. L'objectif de ce travail est donc de mieux comprendre l'hydratation de ces ciments, seuls et en présence d'adjuvants, depuis les premières minutes d'hydratation et jusqu'à 6 mois. Les anhydres (clinkers et anhydrite) ont d'abord été caractérisés, puis un dosage optimal en anhydrite a été défini pour chacun des trois clinkers. L'hydratation des ciments ainsi élaborés a été étudiée à court terme (microcalorimétrie isotherme, DRX, ICP) puis à long terme (DRX), où l'assemblage de phase a été relié aux résistances mécaniques. Celles-ci sont dépendantes de la nature des produits d'hydratation de la bélite. L'effet de différents adjuvants (un polycarboxylate PC, un lignosulfonate LS et le borax B) sur l'hydratation et les propriétés rhéologiques a été étudiée. Ils fluidifient la pâte en modifiant son organisation méso-structurale ainsi que la précipitation d'ettringite ; l'hydratation et l'organisation sont étroitement liées. L'efficacité du LS et du B dépendent de la nature du ciment : un dosage plus important est nécessaire pour ceux dont la réactivité est plus rapide. De plus, il existe un dosage limite à partir duquel leur effet passe d'accélérateur à retardateur.

**Mots clés :** Ciments sulfoalumineux bélitiques (CSAB), polycarboxylate, lignosulfonate, borax, hydratation, fluidification



# Table des matières

<b>RESUME.....</b>	<b>5</b>
<b>TABLE DES MATIERES.....</b>	<b>7</b>
<b>NOMENCLATURE.....</b>	<b>10</b>
<b>ABREVIATIONS.....</b>	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1 - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>19</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>21</b>
<b>I. Ciments sulfoalumineux bélitiques.....</b>	<b>21</b>
I. 1. Présentation des sulfoalumineux bélitiques.....	21
I. 2. Mécanisme général d'hydratation d'un ciment BYF.....	24
I. 3. Propriétés des ciments BYF influant leur réactivité.....	30
I. 4. Modification de l'hydratation par des adjuvants.....	40
I. 5. Conclusions sur l'hydratation des ciments sulfoalumineux bélitiques.....	42
<b>II. Propriétés des suspensions cimentaires et utilisation de superplastifiants..</b>	<b>44</b>
II. 1. Généralités sur les suspensions cimentaires.....	44
II. 2. Utilisation de superplastifiants.....	52
II. 3. Conclusion sur les propriétés des suspensions cimentaires et l'utilisation de superplastifiant.....	65
<b>Conclusion.....</b>	<b>66</b>
<b>CHAPITRE 2 - MATERIAUX ET METHODES.....</b>	<b>67</b>
<b>I. Matériaux.....</b>	<b>69</b>
I. 1. Présentation des matériaux de l'étude.....	69
I. 2. Méthodes de caractérisation des matériaux cimentaires anhydres.....	70
I. 3. Hydratation des matériaux cimentaires.....	75
<b>II. Méthodes de caractérisation des pâtes au cours de l'hydratation.....</b>	<b>76</b>
II. 1. Suivi de la chaleur d'hydratation.....	76
II. 2. Suivi de la composition chimique et minéralogique.....	77
II. 3. Composition ionique de la solution interstitielle.....	81



II. 4. Mesure de la quantité d'adjuvant consommé par COT-mètre .....	82
II. 5. Rhéologie .....	83
II. 6. Résistances en compression .....	85
<b>CHAPITRE 3 - CARACTERISATION ET HYDRATATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES.....</b>	<b>87</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>88</b>
<b>I. Caractérisation des matériaux cimentaires .....</b>	<b>88</b>
I. 1. Caractérisation des clinkers et du sulfate de calcium.....	88
I. 2. Dosage en sulfate de calcium.....	98
I. 3. Composition des ciments.....	106
<b>II. Hydratation des ciments.....</b>	<b>107</b>
II. 1. Hydratation des ciments au jeune âge .....	107
II. 2. Hydratation des ciments à plus long terme .....	116
<b>Conclusion.....</b>	<b>132</b>
<b>CHAPITRE 4 - EFFET DE PLASTIFIANTS SUR L'HYDRATATION DE CEMENTS BYF .....</b>	<b>135</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>137</b>
<b>I. Hydratation au jeune âge.....</b>	<b>138</b>
I. 1. Effet des plastifiants à différents dosages.....	138
I. 2. Réactivité durant les premières heures .....	143
<b>II. Propriétés de la pâte à l'état frais.....</b>	<b>147</b>
II. 1. Effet du lignosulfonate dans les premières minutes d'hydratation.....	147
II. 2. Effet des plastifiants durant la période de faible activité .....	150
II. 3. Conclusion sur le lien entre l'hydratation, la fluidité et l'adsorption des plastifiants .....	164
<b>III. Hydratation à plus long terme .....</b>	<b>165</b>
III. 1. Effet du polycarboxylate .....	165
III. 2. Effet du lignosulfonate.....	171
<b>Conclusions.....</b>	<b>187</b>
<b>CHAPITRE 5 - MAITRISE DE LA CINETIQUE D'HYDRATATION DES BYF PAR UTILISATION DU BORAX .....</b>	<b>191</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>192</b>
<b>I. Effet du borax sur la pâte à l'état frais.....</b>	<b>192</b>

I. 1. Effet du borax sur l'hydratation à court terme .....	192
I. 2. Suivi de viscosité.....	200
I. 3. Effet de la combinaison LS – borax sur l'hydratation .....	204
<b>II. Effet du borax sur l'hydratation à plus long terme .....</b>	<b>207</b>
II. 1. Effet du borax sur l'hydratation du ciment 1 .....	207
II. 2. Effet du borax sur l'hydratation du ciment 2 .....	212
II. 3. Effet du borax sur l'hydratation du ciment 3 .....	216
II. 4. Conclusion sur l'effet du borax sur l'hydratation à long terme des ciments BYF .....	221
<b>Conclusion.....</b>	<b>221</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>225</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>231</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>236</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>237</b>

# Nomenclature

## Notations cimentaires

A	$Al_2O_3$
C	CaO
F	$Fe_2O_3$
H	$H_2O$
S	$SiO_2$
Š	$SO_3$

## Formules chimiques des phases cimentaires

CŠ	Anhydrite
$C_2S$	Bélite
$C_xSH_y$	C-S-H
$C_3A.3CŠ.32H$	Ettringite
$C_4AF$	Ferrite
$CŠ.2H$	Gypse
$C_3(A,F)S_xH_{6-2x}$	Hydrogrenat silicaté
$AH_3$	Hydroxyde d'aluminium
$C_3(A,F)SH_4$	Katoite (hydrogrenat silicaté, x =1)
$C_3A.CŠ.12H$	Monosulfoaluminate de calcium
CH	Portlandite
$C_2(A,F)SH_8$	Strätlingite
$C_4A_3Š$	Ye'elimite

# Abréviations

%	Sauf indication contraire, il s'agit de pourcentages massiques. Dans le cas des adjuvants, les dosages sont exprimés en pourcentages massiques d'extrait sec par rapport à la masse de ciment anhydre.
AFm	Aluminoferrite monosubstituée
AFt	Aluminoferrite trisubstituée
ATG	Analyse thermogravimétrique
B	Borax
BET	Brunauer, Emmett et Teller
BYF	Bélite-Ye'elinite-Ferrite, leur composition est détaillée dans le Chapitre 1 partie I. 1. 1
CSA	Ciments sulfoalumineux, leur composition est détaillée dans le Chapitre 1 partie I. 1. 1
CSAB	Ciments sulfoalumineux riches en bélite, leur composition est détaillée dans le Chapitre 1 partie I. 1. 1
DRX	Diffraction des rayons X
e/c	Rapport massique entre la quantité d'eau et la quantité de ciment anhydre
e/l	Rapport massique entre la quantité d'eau et la quantité de liant anhydre
EDX	Energie dispersive de rayons X
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma induit
LS	Lignosulfonate
MEB	Microscope électronique à balayage
PC	Polycarboxylate
PIDS	Diffusion différentielle d'intensité de polarisation
SSB	Surface spécifique Blaine
u.a.	Unité arbitraire



# Introduction générale

La production mondiale de ciment dégage près de 8 % des émissions mondiales de gaz à effet de serre dues à l'activité humaine [1]. Afin de limiter le réchauffement climatique en dessous de 2 °C par rapport aux niveaux pré-industriels, objectif fixé par l'accord de Paris adopté lors de la COP21 en 2015, une des stratégies adoptées par les industriels du ciment est d'utiliser de nouveaux liants, dont la production est plus respectueuse de l'environnement par rapport aux ciments Portland ordinaires. Parmi ces liants, on compte les ciments sulfoalumineux (CSA), cette famille de ciments a la particularité de contenir de la ye'elinite, qui réagit très rapidement à court terme. Il en existe différents, on peut les classer par rapport à leur teneur en ye'elinite : les ciments dits sulfoalumineux (CSA) désignent ceux en contenant 50 à 90 %, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange (par exemple avec du ciment portland), les ciments sulfoalumineux bélitiques CSAB en contiennent moins (20 à 40 %), mais ont une plus grande part de bélite. Notamment, la production de CSAB permet une diminution des émissions de CO<sub>2</sub> de l'ordre de 30 % par rapport à du Portland [2].

Les clinkers de CSAB contiennent principalement de la bélite, de la ye'elinite et de la ferrite ; on les retrouve donc parfois sous le nom de ciments BYF. Leur réactivité se fait en deux étapes : la ye'elinite réagit d'abord avec le sulfate de calcium ajouté pour former des phases AFt et AFm, puis la bélite et la ferrite réagissent. Ces deux étapes peuvent être séparées de quelques heures à quelques mois selon la composition du ciment. Ces ciments sont relativement récents, et malgré leur composition très différentes des ciments Portland, une fois hydratés leurs performances en termes de résistances mécaniques, stabilité volumique, et résistances aux attaques chimiques sont proches, voire meilleures. Ils suscitent donc beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique. Malgré cela, beaucoup de recherches restent encore nécessaires pour comprendre leur hydratation, et expliquer les propriétés qui en résultent.

Outre le ciment, les adjuvants sont des composants clés du béton moderne [3]. En effet, en plus des exigences environnementales s'ajoutent des exigences croissantes sur les

performances des matériaux de construction. Pour cela, différentes familles d'adjuvant sont utilisées pour moduler les propriétés des ciments. La compréhension des mécanismes d'interaction entre le ciment et ces adjuvants a donné lieu au développement de matériaux permettant la construction d'ouvrages de plus en plus complexes et durables, on peut donner comme exemples récents du sud de la France le viaduc de Millau ou le Mucem (Marseille).

Parmi ces adjuvants, on compte notamment les plastifiants et superplastifiants, qui se déclinent en une variété de structures chimiques, par exemple les polynaphtalène sulfonates, les polycarboxylates, les lignosulfonates... Ces polymères hydrosolubles sont utilisés pour améliorer la fluidité du béton, et/ ou diminuer la quantité d'eau utilisée en conservant une bonne fluidité du matériau. La durabilité des matériaux en est améliorée. L'amélioration de la fluidité par les plastifiants est attribuée à leur adsorption à la surface des particules minérales (anhydres ou hydrates), conduisant à phénomènes de répulsions électro-stériques entre les particules. L'effet des plastifiant est le plus souvent étudié sur des ciments Portland ou des matériaux modèles, mais quelques études ont montré que dans les CSA, ces mécanismes de fluidification sont parfois insuffisants pour conserver la fluidité lors de l'hydratation : retarder l'hydratation est également nécessaire [4]. Une autre famille d'adjuvant est donc particulièrement intéressante pour ces ciments : les retardateurs d'hydratation. Ces derniers permettent de retarder la prise et/ou le durcissement du ciment. Dans le cas des CSAB, il a été montré que l'utilisation de retardateurs augmentent le temps de prise, le temps d'ouvrabilité, mais également la fluidité du ciment [5].

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les mécanismes d'hydratation des ciments CSAB (ou BYF). Elle est axée sur l'étude de l'hydratation et des propriétés (composition, fluidité, résistances en compression), depuis les premières heures et jusqu'à 6 mois, de trois ciments issus de clinkers de composition et granularité différentes. Les clinkers utilisés sont issus du projet Aether® de la société LafargeHolcim [6]. L'effet de la composition et des caractéristiques granulaires de ces trois ciments sur les cinétiques et les produits d'hydratation formés a été évalué. Ensuite, nous avons regardé l'effet de deux plastifiants de familles différentes (un polycarboxylate et un lignosulfonate) et d'un retardateur (le borax) dans ces ciments. Dans tous les cas, les

chapitres sont organisés de manière à présenter d'abord la pâte à l'état frais durant les premières heures, notamment l'hydratation à court terme et la fluidité, puis la pâte à l'état durci à plus long terme, depuis 1 jour et jusqu'à 6 mois d'hydratation. La démarche et la méthodologie employées sont schématisées sur la Figure 0-1.

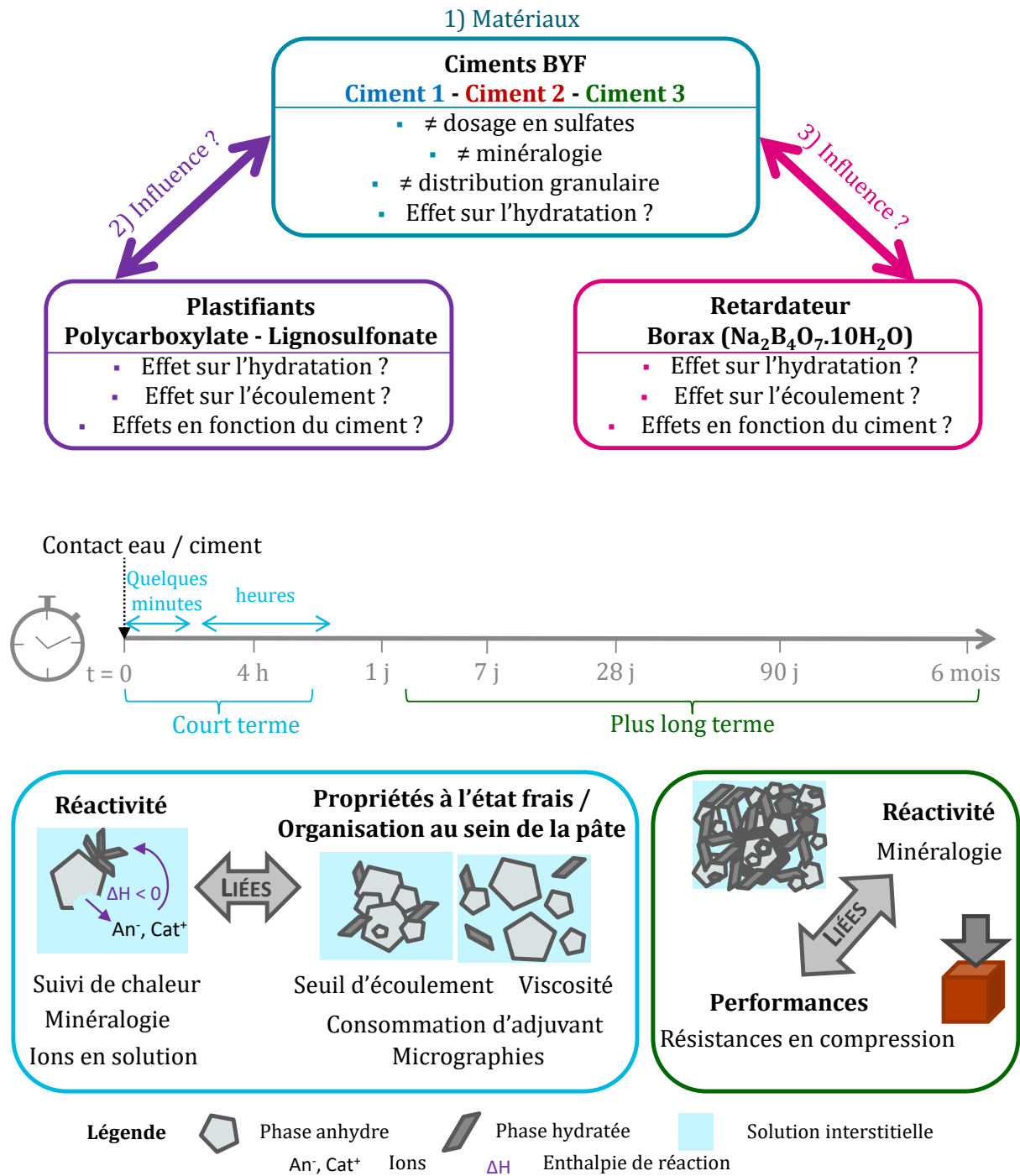


Figure 0-1 : Représentation schématique de la démarche et de la méthodologie de cette thèse



Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

Le premier chapitre est une revue de la littérature, axée sur deux aspects des ciments sulfoalumineux bélitiques. Tout d'abord, ils seront abordés d'un point de vue chimique, en tant que matériaux réactifs : les principales réactions d'hydratation seront présentées, ainsi que les paramètres qui peuvent influencer sur cette hydratation. Ces ciments seront ensuite présentés d'un point de vue physico-chimique, en tant que suspension de particules minérales dispersées dans un milieu aqueux. Les forces qui régissent les interactions au sein de ces systèmes seront présentées, et puisque c'est sur ce point qu'influent les plastifiants, ces derniers seront également présentés dans cette partie. Il est important de noter que la majorité des données disponibles pour cette seconde partie sont issues d'études portant sur des ciments Portland et des systèmes modèles, très peu d'études sur les CSA ont abordé ces aspects.

Le second chapitre présente les matériaux étudiés et les méthodes de caractérisation employées.

Le troisième chapitre présente la caractérisation des matériaux cimentaires, d'abord tels que reçus (composition, minéralogie), leurs propriétés suite au broyage et la détermination de la quantité de sulfate de calcium employée, puis leur hydratation. L'hydratation des trois ciments est caractérisée en premier lieu durant les premières heures par des mesures de calorimétrie isotherme, de DRX in situ, et de composition de la solution interstitielle. Ensuite, l'hydratation jusqu'à 6 mois est caractérisée par des mesures de DRX et d'ATG, de plus leurs résistances en compression sont présentées. Les caractéristiques des ciments anhydres seront reliées à leurs effets et conséquences sur l'hydratation.

Le quatrième chapitre aborde l'effet de deux plastifiants (un polycarboxylate et un lignosulfonate), sur la fluidité des trois ciments et sur l'hydratation à court et long terme. Les ciments non adjuvantés, présentés dans le troisième chapitre, seront considérées en tant que références. Les effets des plastifiants seront étudiés à différents dosages ; le lien entre l'effet des plastifiants sur la réactivité, sur la fluidité, et sur l'organisation des espèces au sein de la pâte sera établi. De plus, l'influence des caractéristiques du ciment sur l'effet du lignosulfonate (hydratation, consommation par les particules) sera abordé grâce à son utilisation dans les trois ciments.

Le cinquième et dernier chapitre porte sur l'effet d'un retardateur, le borax, sur l'hydratation à court et à long terme des trois ciments. Quelques caractéristiques des ciments qui influent sur l'effet du borax seront déterminées. De plus, son effet sur la fluidité des pâtes de ciment, ainsi que son effet sur l'hydratation en présence du lignosulfonate seront également abordés.



# Chapitre 1 - Revue bibliographique

<b>CHAPITRE 1 - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>19</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>21</b>
<b>I. Ciments sulfoalumineux bélitiques.....</b>	<b>21</b>
I. 1. Présentation des sulfoalumineux bélitiques .....	21
I. 1. 1. Intérêt.....	21
I. 1. 2. Composition.....	24
I. 2. Mécanisme général d'hydratation d'un ciment BYF .....	24
I. 2. 1. Premières heures : hydratation de la ye'elinite.....	24
I. 2. 2. Etape suivante : hydratation de la bélite .....	27
I. 3. Propriétés des ciments BYF influant leur réactivité .....	30
I. 3. 1. Effet du sulfate de calcium.....	30
I. 3. 1. 1 Influence de la quantité de sulfate de calcium.....	30
I. 3. 1. 2 Influence de la nature du sulfate de calcium .....	31
I. 3. 2. Effet du rapport eau sur ciment .....	33
I. 3. 3. Effet des phases mineures .....	34
I. 3. 4. Effet du polymorphisme de la bélite et de la ye'elinite .....	36
I. 3. 4. 1 Polymorphisme de la bélite .....	36
I. 3. 4. 2 Polymorphisme de la ye'elinite.....	39
I. 4. Modification de l'hydratation par des adjuvants.....	40
I. 5. Conclusions sur l'hydratation des ciments sulfoalumineux bélitiques .....	42
<b>II. Propriétés des suspensions cimentaires et utilisation de superplastifiants..</b>	<b>44</b>
II. 1. Généralités sur les suspensions cimentaires.....	44
II. 1. 1. Interactions inter-particulaires.....	45
II. 1. 1. 1 Forces de Van der Waals .....	45
II. 1. 1. 2 Forces électrostatiques .....	46
II. 1. 1. 3 Forces de répulsion stérique .....	47
II. 1. 1. 4 Forces attractives de déplétion .....	47
II. 1. 1. 5 Additivité des forces.....	47
II. 1. 2. Rhéologie.....	48
II. 1. 2. 1 Généralités sur la rhéologie des suspensions.....	48
II. 1. 2. 2 Rhéologie des matériaux cimentaires.....	50
II. 1. 2. 2. 1. Comportement rhéologique des pâtes de ciment.....	50

## Chapitre 1

II. 1. 2. 2. 2. Paramètres influents sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires .....	51
II. 2. Utilisation de superplastifiants.....	52
II. 2. 1. Généralités sur les superplastifiants.....	52
II. 2. 2. Interactions entre les superplastifiants et les matériaux cimentaires .....	53
II. 2. 2. 1 Mécanismes d'adsorption et comportement à l'interface .....	54
II. 2. 2. 1. 1. Influence de la surface chargée .....	54
II. 2. 2. 1. 2. Influence du polymère.....	56
II. 2. 2. 1. 3. Influence de la solution interstitielle.....	57
II. 2. 2. 2 Formation d'organo-minéraux.....	57
II. 2. 2. 3 Superplastifiant en solution.....	59
II. 2. 3. Conséquences sur la dispersion et sur l'hydratation.....	60
II. 2. 3. 1 Dispersion des suspensions cimentaires.....	60
II. 2. 3. 2 Retard d'hydratation.....	62
II. 2. 3. 2. 1. Mécanismes de retard.....	62
II. 2. 3. 2. 2. Effet des superplastifiant sur l'hydratation .....	63
II. 3. Conclusion sur les propriétés des suspensions cimentaires et l'utilisation de superplastifiant.....	65
<b>Conclusion.....</b>	<b>66</b>

## **Introduction**

Cette revue bibliographique s'articule autour de deux aspects des ciments sulfoalumineux bélitiques : en tant que matériau réactif (chimie), puis en tant que suspension de particules minérales dispersées dans un milieu aqueux (physico-chimie), tout en gardant à l'esprit que les deux aspects sont liés. Nous aborderons donc tout d'abord la réactivité et les paramètres compositionnels de la pâte qui influent sur la réactivité à court et à long terme, et des incidences de ces paramètres. Ensuite, nous définirons les propriétés des suspensions cimentaires, puis nous aborderons les paramètres qui influent sur la fluidité de ces pâtes de ciment.

## **I. Ciments sulfoalumineux bélitiques**

### **I. 1. Présentation des sulfoalumineux bélitiques**

#### **I. 1. 1. Intérêt**

La production mondiale de ciment est de l'ordre de quelques millions de tonnes par an [7]. Il s'agit principalement de ciment Portland, dont la production relâche près d'une tonne de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère par tonne de ciment produit, ce qui représente près de 8 % des émissions mondiales de gaz à effet de serre dues à l'activité humaine [1]. Ces émissions proviennent essentiellement de l'étape de clinkérisation, qui consiste en la calcination à 1450°C d'un mélange de calcaire et d'argile pour en faire du clinker. En effet, atteindre une telle température nécessite la combustion d'une grande quantité de fuel, ce qui, additionné à la décarbonatation du calcaire, engendre des émissions massives de CO<sub>2</sub>.

Quatre grandes stratégies complémentaires sont employées dans l'industrie cimentière pour participer à la limitation de l'augmentation de température liée au réchauffement climatique sous les 2°C par rapport aux températures préindustrielles. La première consiste en l'optimisation des cimenteries, notamment l'optimisation énergétique des fours et la substitution des matières premières ou des fuels. Dans la même idée, la capture et le stockage du CO<sub>2</sub> au niveau du four de manière à l'enfouir dans les sous-sols

## Chapitre 1

est envisagé. Une troisième méthode consiste à utiliser moins de clinker, en remplaçant une partie par d'autres matériaux, souvent des co-produits d'autres industries, ces derniers ayant généralement une activité hydraulique et pouzzolanique plus ou moins importante. Enfin, les cimentiers développent des clinkers dont la production est plus respectueuse de l'environnement.

On compte notamment parmi eux la famille des clinkers sulfoalumineux, dont le premier brevet a été publié en 1935 [8]. Ils étaient principalement utilisés pour leurs propriétés expansives [9] avant leur développement pour des applications structurelles par l'Académie Chinoise des Matériaux de Construction durant les années 70 [10]. En comparaison avec les ciments Portland, les ciments sulfoalumineux ont des propriétés spécifiques, notamment leur rapidité de prise et de durcissement, et leur faible retrait. Ces ciments, utilisés ou non en mélange avec le Portland, ont trouvé différentes applications telles que pour les pistes d'aéroport et correctifs de chaussées, les mortiers auto-nivelés, les joints de carrelage... [10] Comme mentionné précédemment, la production de ces ciments présente des avantages environnementaux en comparaison aux ciment Portland. Notamment, la clinkérisation se fait à des températures plus basses (1250°C au lieu de 1450°C), les réactions émettent de plus faibles quantités de CO<sub>2</sub>, et le clinker formé est plus poreux, ce qui permet de réduire l'énergie liée à son broyage [11]. Les ciments sulfoalumineux sont fabriqués à partir de bauxite, de calcaire, d'argile et de gypse, résultant en des compositions minéralogiques diverses, toutes différentes de celles de ciments Portland [12]. A partir du taux de ye'elimeite formée, les ciments sulfoalumineux peuvent être classés en trois catégories [13,14] :

- Clinkers sulfoalumineux CSA qui contiennent 50 à 90 % de ye'elimeite  $C_4A_3\bar{S}$ <sup>1</sup> (également appelée kleinite, sel de Klein),
- Clinkers sulfoalumineux bélitiques (CSAB ou BYF) qui contiennent de la bélite  $C_2S$  (40-50 %) en tant que phase principale, et une quantité moindre de ye'elimeite (20- 30 %),
- Les clinkers sulfoalumineux alitiques qui contiennent de l'alite et de la ye'elimeite

Les plus utilisés, particulièrement en Chine, sont les CSA. Cependant, les matières premières sont coûteuses, comme illustré par la Figure 1-1, et ces ciments sont donc utilisés pour des applications plus spécifiques en Europe. En augmentant la quantité de calcaire dans le mélange pour la fabrication du clinker, on obtient des BYFs dont la

---

<sup>1</sup> Les notations cimentières sont définies dans la section nomenclature à la page 10

composition est plus riche en bélite, ce qui résulte en des prix plus abordables et des propriétés plus proches de celles du ciment Portland. Leur composition a notamment été brevetée par la société Lafarge-Holcim sous le nom de Aether® [6] et ce sont des clinkers issus de ce projet Aether® que nous étudierons dans le cadre de cette thèse.

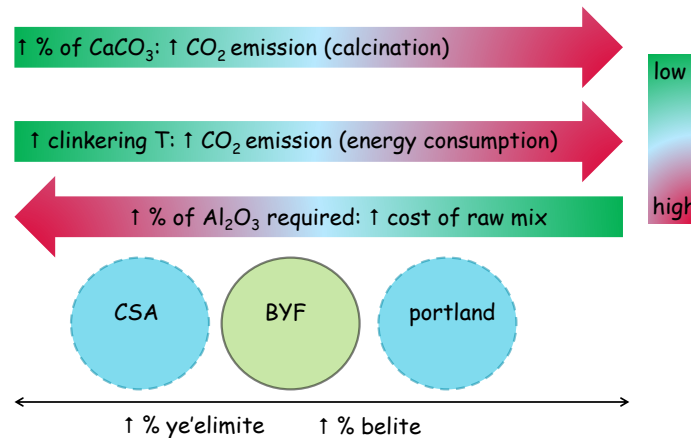


Figure 1-1 : Comparaison des clinkers CSA, BYF et Portland (composition, émissions de CO<sub>2</sub> et prix) [15]

Ces ciments sont assez récents, et l'étude de leur hydratation et des propriétés qu'ils développent suscite beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique. On les retrouve souvent sous le nom de ciments BYF car ils contiennent, de la quantité la plus importante à la moins importante : de la bélite, de la ye'elimite et de la ferrite.

Ces ciments présentent différents avantages. Pour leur production par exemple, en plus de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> de l'ordre de 30 % en comparaison avec les ciments Portland [2], l'utilisation de sources d'aluminium moins riches que la bauxite (boues rouges, scories [16–18]) est possible, et la production peut se faire dans les cimenteries existantes. Les propriétés de ces ciments hydratés sont également intéressantes [19,20]. En effet, leur stabilité dimensionnelle est meilleure que celle du Portland, aussi le développement des résistances mécaniques semble équivalent. Ils ont aussi de bonnes résistances contre les milieux agressifs : ils sont moins affectés par les attaques sulfatiques et ont une meilleure perméabilité aux chlorures que les ciments Portland, ce qui offre des possibilités applicatives diverses. Par contre, les mortiers à base de CSA montrent une carbonatation plus rapide par rapport au Portland [21]. Cependant, le fournisseur de ciments Aether® nous indique un bon comportement de ces ciments vis-



à-vis de la carbonatation mais une résistance au feu moins intéressante par rapport au Portland. Ces différents points liés à la durabilité ne seront pas traités dans le cadre de cette thèse.

### **I. 1. 2. Composition**

Les clinkers sulfoalumineux-bélitiques sont principalement composés de bélite  $C_2S$  (majoritaire – entre 45 et 65%), de ye'elinite  $C_4A_3\check{S}$  (20 à 35%) et de ferrite  $C_4A_xF_{1-x}$ , ( $x \in [0,2 ; 0,8]$ ) (10 à 20%). Du sulfate de calcium est ajouté dans un ordre de 5 à 25%. Au vu de leur composition, on les retrouve également sous les noms de : BYF (Belite Ye'elinite Ferrite), SBF (Sulfoaluminate Belite Ferrite), BCSAF (Belite Calcium Sulfo-Aluminate Ferrite), CSAB (Calcium Sulfo-Aluminate Belite), voire BCT (Belite Calcium sulfoaluminate Ternesite).

Le clinker BYF est formé par la cuisson à  $1250^\circ C$  d'un mélange d'argile, de roche calcaire, de gypse et de bauxite dans un four rotatif, puis une seconde source de sulfate de calcium est ajoutée lors du broyage de clinker, afin d'obtenir le ciment BYF. De par leur procédé de fabrication, les clinkers peuvent contenir différentes phases secondaires, de nombreux exemples peuvent être trouvés dans la littérature : la ternesite [19,22,23] ( $C_5S_2\check{S}$ ), des oxydes de titane ( $C_3FT$  [22], ferropérovskite  $C_4F_xT_{4-x}$  [15],  $CaTiO_2$ , CT [24]), du périclase [15] (MgO), des carbonates, silicates et aluminates de calcium ( $CaMgCO_3$  [25], merwinite  $Ca_3Mg(SiO_4)_2$  [26], CA [22,25], mayenite  $C_{12}A_7$  [22,27]), la gehlenite [28] ( $C_2AS$ )...

## **I. 2. Mécanisme général d'hydratation d'un ciment BYF**

### **I. 2. 1. Premières heures : hydratation de la ye'elinite**

Lorsque les anhydres du ciment sont mis en contact avec de l'eau, leur hydratation mène en premier lieu à leur dissolution. Dans le cas des BYF, les espèces qui se dissolvent en premier sont la ye'elinite et le sulfate de calcium. Ce phénomène engendre rapidement la sursaturation de la solution interstitielle par rapport à de nouvelles espèces qui peuvent précipiter. Les enthalpies des réactions sont présentées plus loin dans le Tableau 1-1. L'hydratation de la ye'elinite en présence de sulfates de calcium mène

principalement à la formation d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium selon l'Équation 1 [29]. À ce stade, l'hydroxyde d'aluminium n'est pas (ou peu) cristallisé puisque sa présence est difficile à suivre par diffractométrie des rayons X. Puis, lorsqu'il n'y a plus assez de sulfates de calcium dans la solution interstitielle, la ye'elinite réagit selon l'Équation 2 pour former du monosulfoaluminate de calcium et de l'hydroxyde d'aluminium. L'assemblage de phase final obtenu en fonction de la fraction d'anhydrite est présenté par la Figure 1-2.

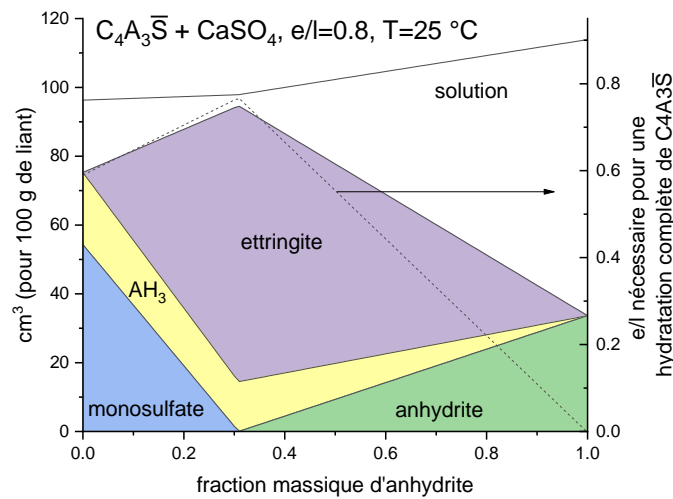


Figure 1-2 : Assemblage de phase et rapport eau sur liant (e/l) de la ye'elinite hydratée en quantité croissante d'anhydrite, obtenu par simulation GEMS

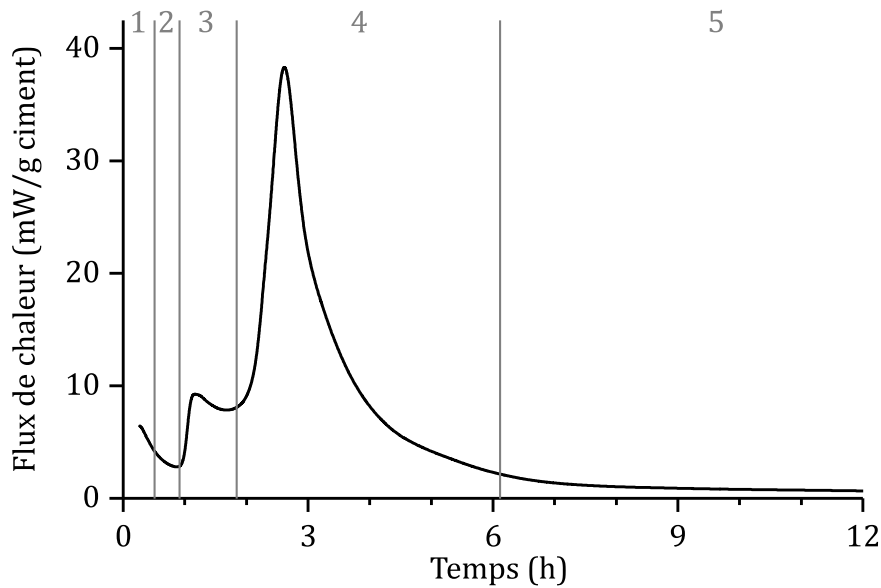
Tableau 1-1 : Réactions et enthalpies de réaction des réactions se produisant au début de l'hydratation de ciments sulfoalumineux, calculées à partir de [30,31]

Réaction		Enthalpie de réaction (J/mol)
dissolution de l'anhydrite	$3 C\check{S} + 1,5 OH^- \rightarrow 1,5 Ca^{2+} + 1,5 Ca(OH)^+ + 3 SO_4^{2-}$	- 7 451
précipitation de l'ettringite	$3 Ca^{2+} + 3 Ca(OH)^+ + 2 Al(OH)_4^- + 3 SO_4^{2-} + OH^- + 26 H \rightarrow C_6A\check{S}_3H_{32}$	- 264 181
dissolution de la ye'elinite	$C_4A_3\check{S} + 12 H \rightarrow 4 Ca^{2+} + 6 Al(OH)_4^- + SO_4^{2-}$	- 112 399
précipitation de l'hydroxyde d'aluminium	$AlO_2^- + 2 H \rightarrow AH_3 + HO^-$	- 27 220
conversion de la ye'elinite en monosulfoaluminate	$C_4A_3\check{S} + 18H \rightarrow C_3A \cdot C\check{S} \cdot 12H + 2AH_3$	- 403 063
conversion de la ye'elinite en ettringite	$C_4A_3\check{S} + 2 C\check{S}H_2 + 34H \rightarrow C_6A\check{S}_3H_{32} + 2 AH_3$	- 369 067

## Chapitre 1

Ces deux réactions se font progressivement au cours du temps ; l'hydratation de la ye'elinite peut être décomposée en 5 étapes [32,33]. Elles sont énumérées ci-après, et illustrées par la courbe calorimétrique présentée en Figure 1-3.

- 1) La période initiale : période pendant laquelle se font le mouillage des grains et la dissolution rapide des premiers anhydres, avec la précipitation de très faibles quantités d'hydrates (réactions données dans le Tableau 1-1). On y observe des dégagements de chaleur liés à ces réactions qui sont généralement exothermiques ; ces derniers pouvant être bien moins intenses que dans les ciments Portland. Bullerjanh explique cela par la possibilité que la précipitation d'hydroxyde d'aluminium puisse être endothermique [32], cependant son enthalpie de réaction présentée dans le Tableau 1-1 montre que cette réaction est exothermique.
- 2) La période de faible activité : le liquide interstitiel est saturé en ions, les phases anhydres se dissolvent peu – ou plus, et seulement une faible quantité d'ettringite précipite.
- 3) La période d'accélération : accélération de la dissolution de ye'elinite et de la précipitation d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium, la fin de cette période correspond à une déplétion des sulfates.
- 4) La période principale de l'hydratation : c'est pendant celle-ci que les plus importants dégagements de chaleurs se font, liés à la précipitation massive d'ettringite, et la déplétion locale des sulfates dans le liquide interstitiel mène à une augmentation du pH et résulte en la précipitation de monosulfoaluminate. À la fin de cette période, on observe un ralentissement des réactions, le facteur limitant étant la vitesse de dissolution de la ye'elinite.
- 5) La période de ralentissement des réactions : les réactions y sont globalement plus lentes, les phases anhydres continuent à se dissoudre, et les hydrates croissent et/ou cristallisent.

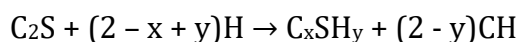


**Figure 1-3 : Courbe calorimétrique d'un ciment BYF montrant les phases principales d'hydratation de la ye'elinite : 1) période initiale, 2) période de faible activité, 3) période d'accélération, 4) période principale d'hydratation et 5) période de ralentissement**

Ce schéma d'hydratation au jeune âge dépend cependant des phases mineures. En effet, les cinétiques réactionnelles peuvent grandement différer pour des clinkers de même minéralogie qui n'ont comme différence que les phases mineures et les teneurs en alcalin, comme il sera montré plus loin par les courbes calorimétriques de la Figure 1-7.

### **I. 2. 2. Etape suivante : hydratation de la bélite**

Un jour ou plus après le début de l'hydratation, lorsque la ye'elinite a cessé de réagir, la bélite commence à s'hydrater. L'assemblage de phase obtenu dans le mélange ternaire ye'elinite – anhydrite – bélite pour 10 % et 50 % de bélite est illustré par la Figure 1-4. D'après la réactivité de la bélite dans les ciments Portland, on s'attendrait à ce que la bélite s'hydrate en formant des C-S-H et de la portlandite selon l'Équation 3. Cependant, la Figure 1-4 montre que ceci ne se produit qu'en présence de faibles quantités de ye'elinite (Figure 1-4 d).



**Équation 3**

## Chapitre 1

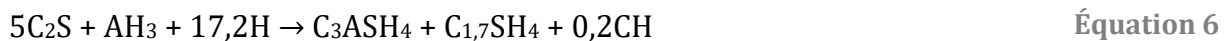
En effet, dans les ciments sulfoalumineux, en premier lieu, il semblerait que de fortes quantités d'ions aluminium dans la solution interstitielle empêchent la formation de C-S-H [26], ces ions sont notamment liés à la présence d'hydroxydes d'aluminium formés lors de l'hydratation de la ye'elinite (i.e. Équation 1 et Équation 2), en accord avec la simulation thermodynamique présentée en Figure 1-4a et b. En effet on observe une diminution drastique de la concentration en ions Al lorsque cette phase n'est plus dans le milieu. Ces hydroxydes d'aluminium réagissent avec la bélite pour former de la strätlingite selon l'Équation 4. Cette réaction ne peut se produire qu'à partir du moment où la concentration en ions sulfate au sein de la solution interstitielle devient assez faible [26].



Cette réaction peut engendrer une augmentation du pH et de la concentration en calcium au sein de la solution interstitielle [34], ce qui, en présence d'assez d'oxyde de calcium [35], déstabilise la strätlingite. Wang a noté que la déstabilisation de la strätlingite coïncide avec la disparition de l'AH<sub>3</sub> dans le milieu [26]. Différents auteurs ont observé cette déstabilisation autour de 28 jours d'hydratation [15,22,36]. Elle se traduit par l'hydratation de la strätlingite avec la bélite pour former de l'hydrogrenat silicaté et des C-S-H selon l'Équation 5.



La formation d'hydrogrenat silicaté a également été corrélée à la réactivité de la bélite avec différentes phases présentes dans la pâte de ciment à ce stade de l'hydratation : l'hydroxyde d'aluminium [37] (Équation 6), et la ferrite [26]. Dans le cas de la ferrite, réactions peuvent inclure la dissolution de la strätlingite (Équation 7) ou non (Équation 8), et l'hydrogrenat formé intègre du fer dans sa structure [38].



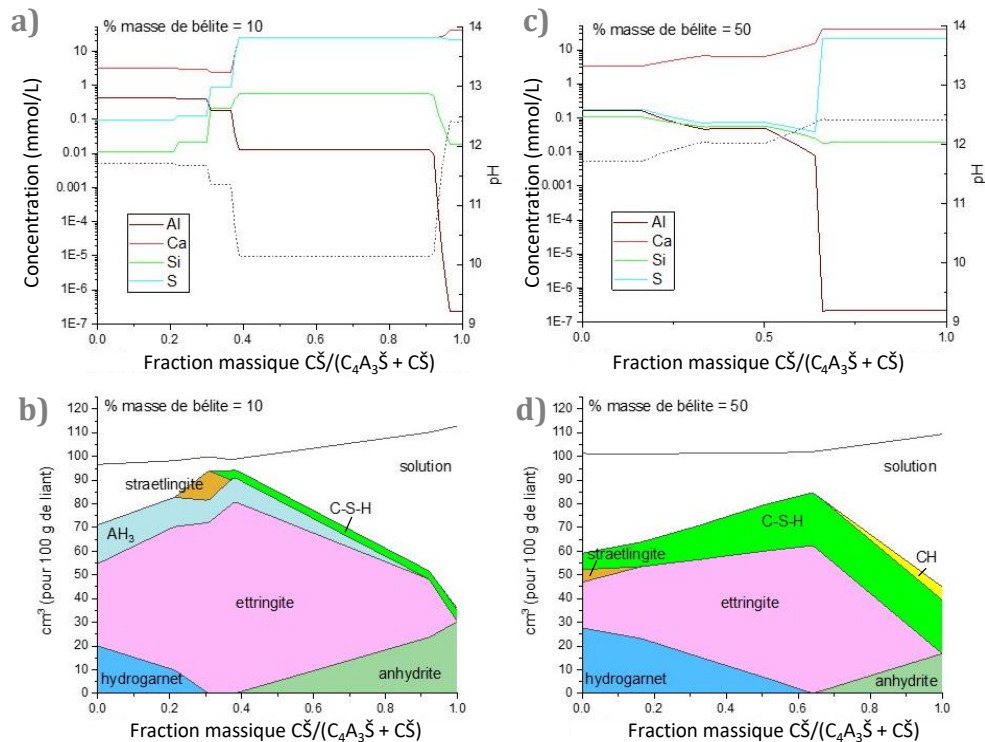


Figure 1-4 : Assemblage de phase, composition de la solution interstitielle (en traits plein) et pH (en pointillés) du mélange ternaire ye'elimite - anhydrite - bélite pour un mélange contenant a,b) 10 % de bélite et c,d) 50 % de bélite, obtenu par simulation GEMS

Sur la Figure 1-4c et d, on remarque que le monosulfoaluminate de calcium est absent, alors qu'il est formé lors de l'hydratation de la ye'elimite pour de faibles quantités d'anhydrite (partie I. 2. 1). Cela suggère que la conversion en hydrogarnat de toutes les phases AFm, pas seulement celle de strätlingite, est thermodynamiquement plus stable en présence de bélite. Cependant, un tel comportement n'a pas été recensé dans la littérature. La simulation thermodynamique montre tout de même que la coexistence de strätlingite, hydrogarnat et C-S-H est possible, et que la portlandite peut se former dans ces ciments lorsqu'il y a assez de bélite.

Quant à la réactivité de la ferrite, celle-ci semble encore très peu connue ; elle est généralement négligée dans l'explication des mécanismes réactionnels. On considère le plus souvent qu'elle réagit en parallèle de la bélite, voire de la ye'elimite [39], bien que la ferrite se dissout difficilement lorsqu'il reste des sulfates dans la solution interstitielle [26]. Le fer, principalement contenu dans la ferrite, est souvent suspecté de substituer l'aluminium dans la structure chimique des hydrates, notamment les AFm, les gels (F,A)H<sub>3</sub>, la strätlingite [26,40] et les hydrogarnats [38].

## **I. 3. Propriétés des ciments BYF influant leur réactivité**

### **I. 3. 1. Effet du sulfate de calcium**

Comme décrit dans la partie I. 2. 1, les sulfates de calcium ont un rôle essentiel dans l'hydratation au jeune âge de ces ciments. Contrairement au ciment Portland où le sulfate de calcium régule la prise, les ciments sulfoalumineux nécessitent l'ajout de sulfate de calcium pour accélérer d'hydratation. Les réactions sont bien plus lentes s'il n'y a pas de source de sulfates de calcium dans le milieu [26,29,34,41]. De plus, leur part représente 5 à 25 % de la masse du ciment. Différents auteurs se sont donc intéressés aux effets de la nature et de la quantité de sulfates de calcium, tant sur l'hydratation du clinker que de la ye'elimite seule pour isoler ses effets.

#### **I. 3. 1. 1 Influence de la quantité de sulfate de calcium**

Le sulfate de calcium étant la principale source de sulfate, sa quantité détermine donc les produits d'hydratation de la ye'elimite : elle peut notamment réagir selon l'Équation 1 et l'Équation 2 en fonction de la quantité de sulfates disponibles dans la solution interstitielle. La Figure 1-2 présentée précédemment présente l'assemblage de phase obtenu lors de l'hydratation de la ye'elimite en fonction de la fraction massique d'anhydrite. La quantité d'anhydrite a non seulement un effet sur les hydrates formés, mais également sur le volume qu'occupe le ciment hydraté et la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation totale du ciment. Pour de faibles quantités d'anhydrite, la thermodynamique prévoit la précipitation d'AFm et non d'Aft, puis plus la fraction d'anhydrite augmente, plus le rapport Aft/AFm formés augmente. En pratique, en l'absence de sulfate de calcium, plusieurs auteurs ont observé un mélange AFm-Aft [29,42]. De plus, pour un rapport ye'elimite/sulfate de calcium inférieur à la stœchiométrie de l'Équation 1, l'AFm ne précipite pas nécessairement : Chen et al. [43] ont observé la précipitation d'ettringite seule, avec un taux de conversion de la ye'elimite moins important.

De plus, il semble exister une fraction d'anhydrite pour laquelle un maximum d'Aft est formé, lié au plus gros développement volumique de la pâte (autour de 45 % en masse d'anhydrite). Cette fraction est également liée à la plus grande demande en eau. Après ce

maximum, la précipitation de gypse est attendue, montrant un excès d'anhydrite par rapport à la ye'elinite. À ce dosage, aucun AFm n'est attendu tant il y a de sulfates de calcium dans le milieu. En pratique, Chen et al. [43] ont montré qu'il existe effectivement un dosage limite à partir duquel il n'y a pas de déplétion des sulfates, mais cette limite ne correspond pas à la limite thermodynamique ; elle est plus importante et semblerait liée à la vitesse de dissolution des anhydres.

D'autre part, la nature des hydrates formés par l'hydratation de la bélite et de la ferrite ne semblent pas, ou peu affectée par l'anhydrite d'après la thermodynamique. En pratique, la forte demande en eau créée par la formation d'ettringite (32 moles d'eau par mole d'ettringite) peut faire augmenter le rapport eau/ciment (e/c) nécessaire à l'hydratation complète du ciment de 50 %, comme montré sur la Figure 1-2. Avec un rapport e/c plus réaliste (0,5 – 0,55), on peut imaginer que l'accessibilité et la quantité d'eau restante pour l'hydratation de la bélite et de la ferrite peut être limitée lorsqu'une trop grande quantité d'anhydrite est mélangée au clinker, influant donc sur leur hydratation et leur cinétique d'hydratation. D'autre part, la présence d'ions sulfate et aluminium dans la solution interstitielle peut inhiber la précipitation respectivement de C-S-H et de strätlingite ou d'hydrogrenats [26]. Morin et al. [34] ont même pu observer que des quantités croissantes d'anhydrite retardent la réactivité de la bélite.

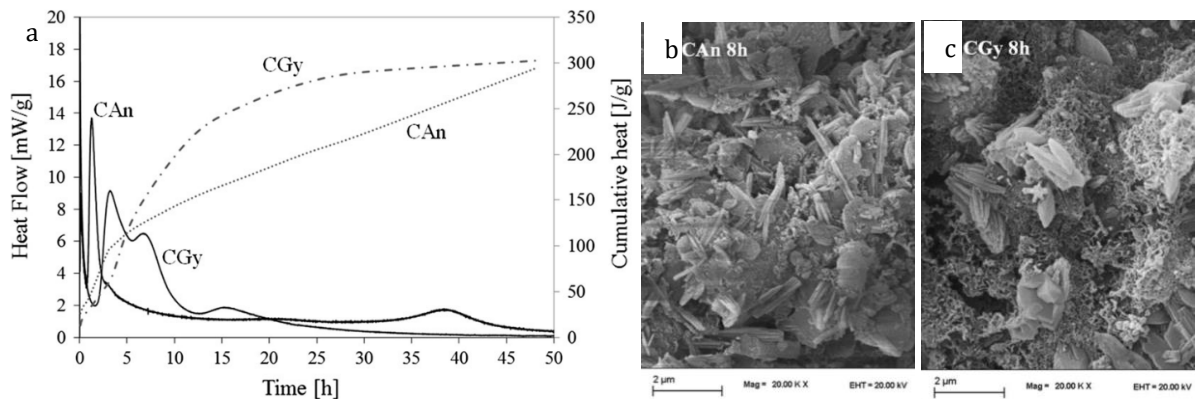
### **I. 3. 1. 2 Influence de la nature du sulfate de calcium**

Des trois sources de sulfates de calcium existantes, l'hémihydrate (CŠ.0,5H) est la plus soluble, suivie par l'anhydrite (CŠ), et enfin le gypse (CŠ.2H) [44]. Cependant, le gypse se dissout plus rapidement que l'anhydrite, ce qui augmente la disponibilité des ions sulfate en solution, et donc agit sur l'hydratation du ciment aux jeunes âges. L'hémihydrate est peu mentionné dans la littérature, cependant il semble se dissoudre le plus rapidement des trois et précipite très rapidement sous forme de gypse. La forte demande en eau de cette réaction entraîne une forte augmentation de la viscosité de la pâte [40], ce qui dégrade l'ouvrabilité du mélange le rendant inutilisable.

La différence d'hydratation selon la présence d'anhydrite ou de gypse a notamment été étudiée dans des clinkers sulfoalumineux (CSA) [42,45], dont la minéralogie est proche de celle d'un BYF, mais avec une teneur en ye'elinite bien plus importante. On peut donc s'attendre à ce que la réactivité aux jeunes âges donne les mêmes tendances que ce qui



serait observé dans un BYF. Ces études ont pu montrer que la nature du sulfate de calcium a une incidence sur l'hydratation de la ye'elinite, mais n'affectent l'hydratation de la bélite que de façon négligeable. En effet, l'anhydrite se dissout plus lentement que le gypse, les sulfates sont donc moins disponibles dans la solution interstitielle. Cela engendre une hydratation plus lente de la ye'elinite au jeune âge, comme illustré Figure 1-5a par les résultats de calorimétrie isotherme. L'utilisation du gypse permet ainsi une formation plus rapide d'ettringite, cela engendre une modification de sa morphologie jusqu'à 48h : les cristaux sont plus épais, moins longs et plus nombreux, comme le montre la Figure 1-5c. Ainsi, lorsque la cinétique initiale est plus rapide, la nucléation est favorisée par rapport à la croissance.



**Figure 1-5 : Chaleurs dégagée et cumulée (a) et micrographies MEB d'une pâte fracturée d'un ciment CSA en présence d'anhydrite CAN (b) et de gypse CGy (c), adapté de Allevi et al. [45]**

Allevi et al. [23] ont cependant montré que le retard d'hydratation lié à l'utilisation d'anhydrite est rattrapé au bout de deux jours d'hydratation, où la morphologie et la quantité d'ettringite sont similaires. Cependant, Alvarez-Pinazo et al. [40] ont pu montrer que la nature de la source de sulfates a une incidence sur la quantité d'AFm (particulièrement le monosulfoaluminate) à long terme, ainsi que sa composition ; de plus l'ettringite contient plus de fer lorsqu'ils utilisent de l'anhydrite. Dans ce cas-là, ils observent également une teneur plus importante en silicium dans la phase amorphe. Ils ont également montré que les propriétés mécaniques à long terme sont affectées par la nature du sulfate de calcium, l'anhydrite semble mener à de meilleures propriétés mécaniques à long terme.

### I. 3. 2. Effet du rapport eau sur ciment

Le rapport eau/ciment ( $e/c$ ) est un paramètre d'importance capitale sur l'ouvrabilité d'un matériau cimentaire. En effet, plus il y a d'eau, plus le matériau sera facile à couler ; cette notion sera développée dans la partie II. 1. 2. 2. 2. D'autre part, il est largement admis qu'une grande partie de la porosité d'un matériau cimentaire est due à l'eau qui n'a pas encore réagi, et qui prend donc de l'espace en créant des pores. Plus la porosité augmente, plus les résistances mécaniques diminuent : il est donc important de limiter la quantité d'eau, mais pas trop, de manière à conserver une ouvrabilité correcte.

De plus, l'eau étant un des réactifs dans le système cimentaire, le rapport  $e/c$  a également une importance au niveau de la réactivité. En effet, la quantité d'eau doit être suffisante pour qu'une plus grande partie du ciment s'hydrate, puisque les résistances mécaniques sont plus importantes si tous les hydrates se sont formés. Ce point est d'autant plus important dans les ciments BYF puisque l'hydrate principal est l'ettringite, dont la formation demande une grande quantité d'eau. Généralement, le rapport  $e/c$  est compris entre 0,35 et 0,67 [40], bien que la valeur minimale pour l'hydratation complète d'un ciment BYF se trouve autour de 0,5-0,9 en fonction de sa composition.

Koga [15] a montré qu'à court terme, seule la cinétique d'hydratation (et non les produits d'hydratation) était affectée lors de l'utilisation d'un rapport eau/liant ( $e/l$ ) de 0,4, 0,5 et 0,67. Sur le long terme, l'hydratation du ciment semble « bloquée » pour un  $e/l$  de 0,4, alors que les deux autres valeurs donnent des résultats similaires. Ainsi, dans la mesure où la quantité d'eau de la pâte est suffisante pour l'hydratation complète du ciment, le rapport  $e/l$  ne semble pas avoir d'incidence drastique sur son hydratation.

Morin et al [34] ont étudié l'influence (Figure 1-5) du rapport  $e/c$  avec deux valeurs suffisantes pour hydrater totalement leur ciment BYF : 0,50 et 0,67. L'hydratation de la ye'elimite ne semble que peu affectée par le rapport  $e/c$ , comme le montre la Figure 1-6a. Cependant, la bélite et la ferrite semblent s'hydrater plus vite dans le cas de  $e/c=0,67$  (Figure 1-6b et c). En effet, suite à la formation d'ettringite, l'espace disponible pour que les hydrates puissent se développer est plus important dans le cas où la pâte est plus diluée, et l'eau est plus facilement accessible pour dissoudre les anhydres. Ainsi, en présence d'une grande quantité d'eau, l'hydratation est accélérée. Ce phénomène est également observé dans les ciments Portland, mais dans une bien moindre mesure. Les

auteurs ont cependant noté qu'à long terme (90 jours), la pâte de ciment à  $e/c=0,5$  a développé plus d'hydrates et moins de porosité, ce qui lui permet d'avoir de meilleures propriétés mécaniques que la pâte dont le  $e/c$  est de  $0,67$ . Ils associent cette observation à l'effet de dilution initial, qui est moins important dans le cas d'un  $e/c=0,5$ .

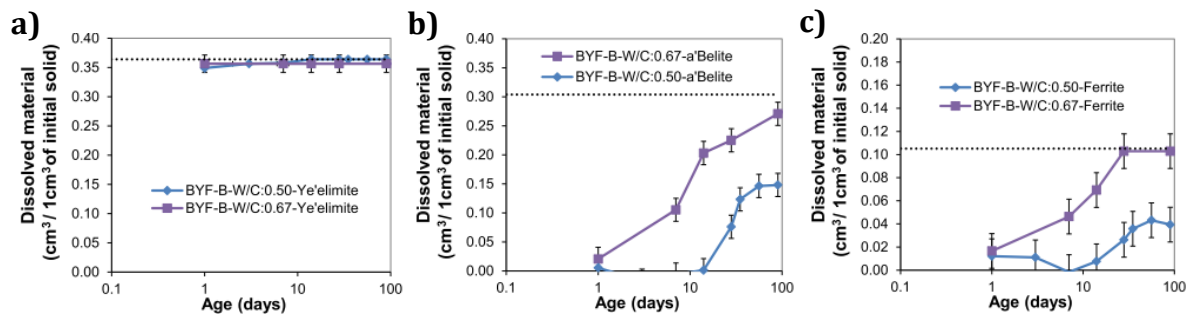


Figure 1-6 : Impact du rapport  $e/c$  d'un ciment BYF sur la cinétique de dissolution de a) la ye'elimite, b) la bélite  $\beta$ , c) la ferrite, adapté de Morin et al. [34]

Ainsi, le choix de la quantité d'eau utilisée dans un BYF doit tenir compte d'un compromis entre l'ouvrabilité, la cinétique d'hydratation et la porosité formée. Trop peu d'eau ne permet pas au ciment de s'hydrater entièrement ni de s'écouler, mais trop d'eau engendre le développement d'une porosité qui réduit les propriétés mécaniques de la pâte de ciment. La porosité et la quantité d'eau utilisée pour une même ouvrabilité peuvent cependant être améliorées par l'ajout de plastifiants ou superplastifiants, comme développé dans la partie II. 2.

### I. 3. 3. Effet des phases mineures

Bien que présentes en faible quantité, les phases mineures ont une influence sur la structure cristalline des phases anhydres formées lors de la clinkérisation. De plus, ces espèces modifient la teneur en ions dans la solution interstitielle, et peuvent donc agir sur la cinétique d'hydratation [33], voire sur les produits formés. Ceci est notamment illustré par les courbes calorimétriques présentées par la Figure 1-7. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur l'influence des phases mineures formées lors de la clinkérisation ou potentiellement contenues dans le sulfate de calcium ajouté au broyage.

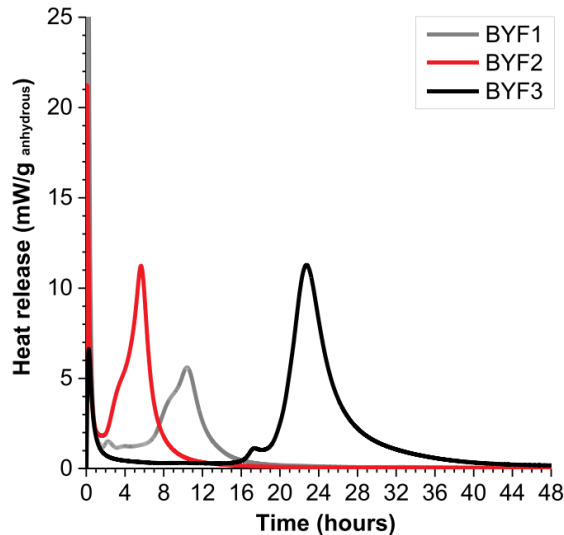


Figure 1-7: Courbes calorimétriques de trois ciments BYF de même minéralogie ( $e/c = 0,5$ ), seules les phases mineures et la teneur en alcalins diffèrent [33]

Craig et al. [46] montré que l'ajout de carbonate de calcium (calcite et vaterite) de l'ordre de 10 % à la ye'elinite pure mène à la formation d'AFm et d'Aft carbonatés. Cela altère les propriétés mécaniques de la pâte, d'autant plus lorsque du sulfate de calcium est présent dans le mélange. D'autre part, Winnefeld et al. [42] ont pu montrer que la présence de portlandite au début de l'hydratation d'un CSA pouvait ralentir son hydratation. Lorsqu'il n'y a pas de sulfates de calcium, la portlandite peut même mener à une prise flash du ciment par la précipitation massive d'hydroxy-AFm ( $C_4AH_x$ ,  $x=13$  ou 19). Ainsi, de faibles quantités de phases mineures peuvent avoir une grande incidence sur les cinétiques et les produits d'hydratation des ciments sulfoalumineux.

De plus, la présence d'alcalins solubles semble avoir également une incidence sur la cinétique d'hydratation de la ye'elinite. Winnefeld et al. [29] ont notamment remarqué que la présence de potasse (0,01 et 0,1 mol/L) dans l'eau de gâchage de la ye'elinite accélère son hydratation peu importe si du gypse est dans le milieu. Ceci est illustré par la Figure 1-8. Cette accélération de l'hydratation se fait dès l'étape du mouillage des grains, montrant que le potassium affecte la dissolution initiale des hydrates. Tambara et al. [47] ont étudié l'hydratation d'un CSA en présence de soude et ont tirées des conclusions similaires sur l'effet du sodium.

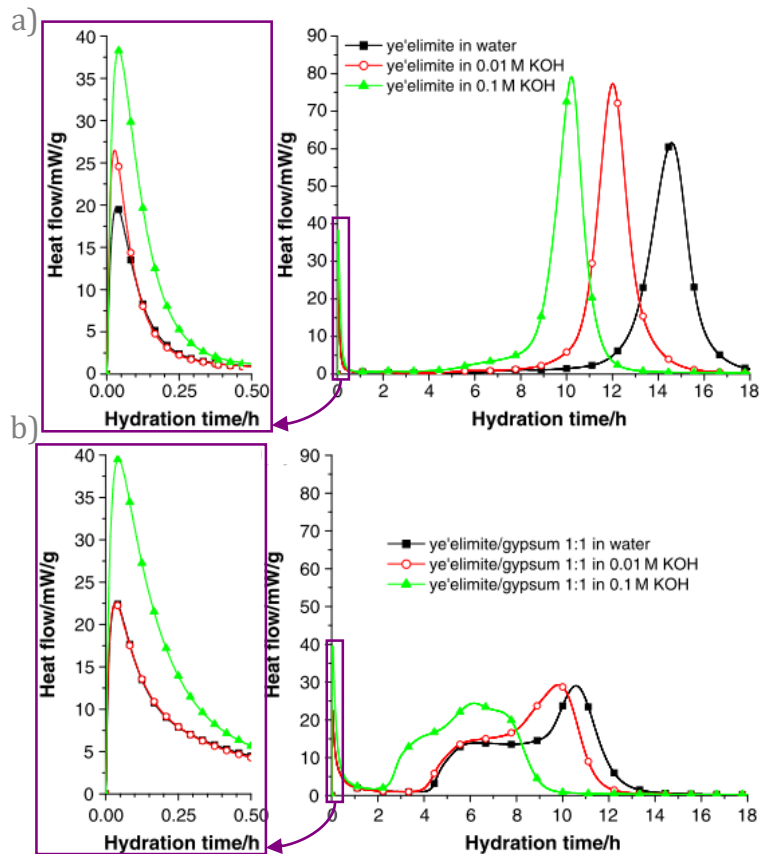


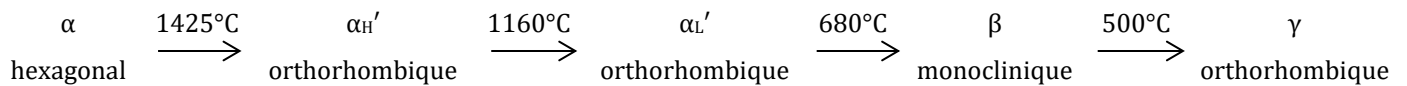
Figure 1-8 : Courbes calorimétriques a) de ye'elinite, b) d'un mélange ye'elinite - gypse hydratés en présence de différentes concentrations en potasse, adapté de Winnefeld et al. [29]

### I. 3. 4. Effet du polymorphisme de la bélite et de la ye'elinite

Une même espèce peut cristalliser sous la forme de différents polymorphes, qui ont la même formule chimique mais une structure cristalline différente. Puisque la structure cristalline est un des paramètres qui régit la vitesse de dissolution d'une espèce, deux polymorphes d'un anhydre cimentaires vont engendrer des cinétiques d'hydratation différentes. Dans le cas des BYF, c'est la bélite et la ye'elinite qui peuvent être sous forme de différents polymorphes.

#### I. 3. 4. 1 Polymorphisme de la bélite

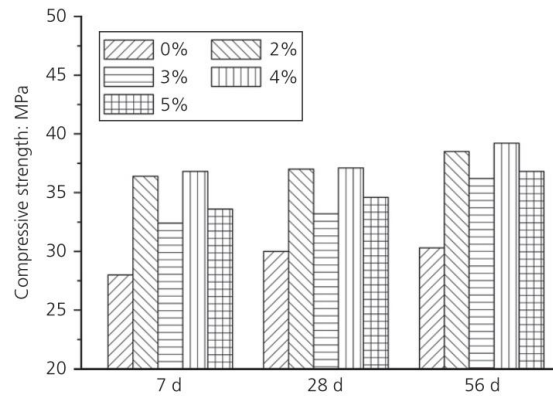
La bélite peut exister sous la forme de cinq polymorphes qui peuvent être stables à différentes températures, comme décrit sur la Figure 1-9. La bélite  $\gamma$  est le seul polymorphe à ne pas avoir de propriétés hydrauliques [48]. Deux polymorphes peuvent être classiquement formés dans les ciments sulfoalumineux-bélitiques : le  $\beta$  et le  $\alpha'_H$ .



**Figure 1-9 : Polymorphes de la bélite et leur température de transformation, adapté de [49]**

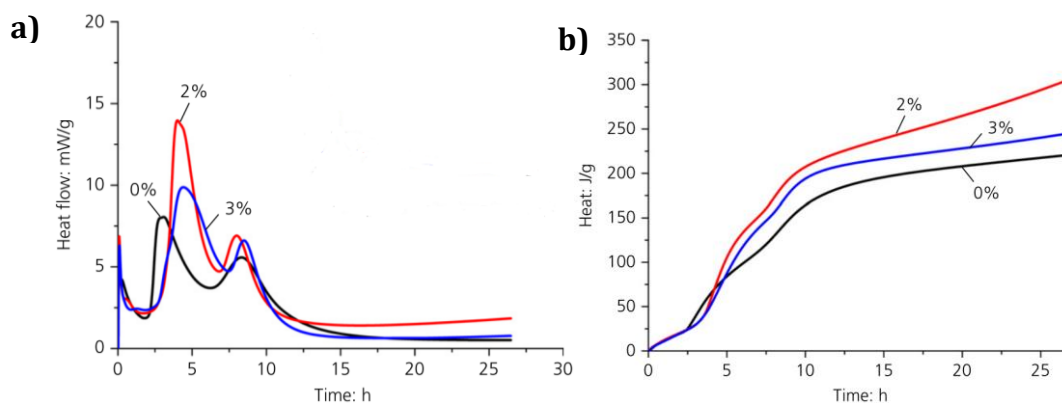
Le polymorphe  $\beta$  est formé spontanément lors du refroidissement rapide du clinker après sa cuisson, alors que le polymorphe  $\alpha_{\text{H}}$  est stabilisé par introduction d'ions étrangers dans la structure cristalline. Généralement, c'est le bore qui est ajouté au mélange avant clinkérisation, sous forme de borax [37,50,51]. Plus la quantité de bore est grande, plus la bélite  $\alpha_{\text{H}}$  sera formée au détriment de la bélite  $\beta$ . Cependant, le pourcentage de bore nécessaire à la stabilisation quasi-complète du polymorphe haute température semble varier d'une composition à l'autre. Par exemple, De La Torre et al. [37] stabilisent respectivement 54% et 100% de leur bélite en bélite  $\alpha_{\text{H}}$  avec 1% et 2% de borax, alors que Shen et al. [50] ont montré que 5% de borax ont été nécessaires pour la stabilisation de 92% de bélite  $\alpha_{\text{H}}$ .

La stabilisation de la bélite  $\alpha_{\text{H}}$  est généralement recherchée car ce polymorphe est connu pour être le plus réactif, et qui permet par conséquent le développement de résistances mécaniques plus importantes plus rapidement. Notamment, la Figure 1-10 présente les résistances à la compression d'un ciment BYF auquel du borax a été ajouté en différentes proportions de manière à stabiliser le polymorphe  $\alpha_{\text{H}}$  de la bélite. Les auteurs [50] ont pu mettre en évidence que dès 7 jours d'hydratation, les résistances mécaniques des systèmes activés à l'aide de différentes quantités de borax sont bien meilleures que celles de du ciment de référence non activé. L'écart de résistances à la compression semble s'accroître avec le temps.



**Figure 1-10 : Résistances à la compression à 7, 28 et 56 jours d'un ciment BYF dopé avec différentes quantités de borax, adapté de Shen et al. [50]**

A plus court terme, la Figure 1-11 présente les courbes calorimétriques de ce même ciment. Dès 5h d'hydratation, les dégagements de chaleur sont bien plus importants dans le cas du ciment activé, ce qui suggère que l'hydratation de la ye'elinite est améliorée par la présence du polymorphe  $\alpha'_H$  de la bélite.



**Figure 1-11 : Courbes calorimétriques d'un ciment BYF dopé avec différentes quantités de borax, adapté de Shen et al. [50]**

Cette dernière conclusion peut être cependant modulée par les travaux d'Alvarez-Pinazo et al. [40,52], qui ont tenu compte non seulement du polymorphisme de la bélite, mais aussi du polymorphisme de la ye'elinite. Ces derniers ont observé une réactivité à court terme plus importante pour leur ciment non activé, et associent cette différence de réactivité au polymorphe de ye'elinite formé lors de la clinkérisation, et non à celui de la bélite.

### I. 3. 4. 2 Polymorphisme de la ye'elinite

Deux polymorphes de la ye'elinite peuvent être trouvés dans les ciments : la ye'elinite stœchiométrique stable à température ambiante a une structure orthorhombique [53], et les solutions solides de ye'elinite qui cristallisent sous forme (*pseudo*-)cubique [54,55]. Dans le cas des solutions solides, c'est l'oxyde de fer qui remplace souvent l'oxyde d'aluminium dans la structure  $(Ca_4A_{(6-2x)}Fe_{2x}SO_{16})$  les taux de substitution pouvant aller de  $x=0,1$  à  $x=0,5$  [41,56,57].

Différents auteurs ont étudié l'influence du polymorphe formé (avec et sans dopage au fer) sur l'hydratation de la ye'elinite, en présence ou non de sulfate de calcium. Notamment, dans le cas où il n'y a pas de sulfate de calcium dans le milieu, Jansen et al. [41] ont pu montrer que la cinétique d'hydratation des deux polymorphes est drastiquement différente. En effet, comme illustré par la Figure 1-12, les deux polymorphes n'engendrent qu'un seul pic d'hydratation, mais celui-ci apparaît bien plus rapidement (à 6h d'hydratation contre 25h) dans le cas de la ye'elinite cubique. D'autres études [56,57] ont également montré qu'en l'absence d'une source de sulfate de calcium, la solution solide de ye'elinite se dissout plus rapidement que la ye'elinite stœchiométrique.

Cependant, en présence de sulfates de calcium, l'influence du polymorphe de la ye'elinite est beaucoup plus limitée, comme illustré par la Figure 1-12. En effet, pour les deux polymorphes, la précipitation d'ettringite se fait rapidement (après la période d'induction de l'ordre d'une heure), et en deux étapes. La première étape (pic (1)) est liée à la dissolution synchrone de la ye'elinite et du gypse, ce qui induit une sursaturation d'ettringite. Une seconde étape (pic (2)) de précipitation d'ettringite se produit lorsqu'il n'y a plus de gypse dans le milieu : les sulfates ne sont donc plus puisés via sa dissolution. Lors de cette seconde étape, l'eau libre n'est plus consommée pour former l'ettringite, et les auteurs ont pu montrer par RMN du  $^1H$  que l'eau nécessaire à sa formation est puisée dans le gel amorphe d' $AH_x$  formé lors de la première étape de précipitation.



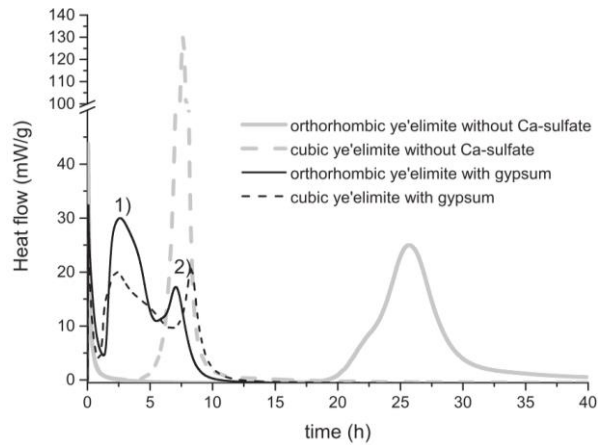


Figure 1-12 : Courbes calorimétriques à 23°C de deux polymorphes de ye'elimite (e/s=1) en présence ou non de gypse, adapté de Jansen et al. [41]

Bien que les mécanismes réactionnels soient les mêmes et se produisent dans des ordres de temps similaires, les auteurs ont tout de même noté que la ye'elimite cubique se dissout légèrement moins bien que la ye'elimite orthorhombique, ce qui résulte en une quantité d'ettringite précipitée et des dégagements de chaleur d'hydratation légèrement moins importants dans le cas de la solution solide.

#### I. 4. Modification de l'hydratation par des adjuvants

Des adjuvants sont souvent ajoutés dans les ciments pour moduler les propriétés de la pâte. Ils peuvent permettre de modifier les cinétiques d'hydratation (accélérateurs et retardateurs de prise ou de durcissement), de leur donner une meilleure ouvrabilité (réducteurs d'eau, plastifiants, superplastifiants), ou même de stabiliser des bulles d'air dans la pâte pour limiter l'effet du gel (entraîneurs d'air). Bien que l'état de connaissance soit bien moins avancé sur les ciments sulfoalumineux par rapport aux OPC, quelques études ont été menées sur la régulation de l'hydratation : elles seront présentées ci-après, et les études sur les plastifiants utilisés dans les CSA seront présentées dans la partie II. 2. Du fait que les adjuvants ont généralement une incidence à court terme, lorsque l'hydratation est régie par la ye'elimite, les études sur les ciments sulfoalumineux, la ye'elimite pure ou synthèse d'ettringite (systèmes modèles) et sur les ciments sulfoalumineux-bélitiques seront confondues.

Le tartrate, le gluconate, l'acide citrique et le borax semblent être les retardateurs les plus utilisés dans les ciments sulfoalumineux. Notamment, Burris et Kurtis [58] ont

étudié l'effet de l'acide citrique à différents dosages sur deux CSA de composition différente. Elles ont pu montrer que le retard engendré est proportionnel à la quantité d'adjuvant, et que les temps de prise coïncident avec les dégagements de chaleur observés en calorimétrie isotherme. De plus, l'acide citrique ne semble pas avoir d'incidence sur les résistances mécaniques au jeune âge mais les augmente à partir de quelques jours d'hydratation. D'autre part, Zajac et al. [25] ont pu montrer que l'ajout de tartrate et de gluconate de sodium rallonge le temps d'hydratation et le temps pendant lequel la pâte reste fluide, sachant que l'effet du gluconate est le plus marqué. Ils ont proposé que le retard d'hydratation lié à l'utilisation de ces deux molécules est dû à l'inhibition de la précipitation d'ettringite, ce qui résulte en une modification de la morphologie de ses cristaux. Cette modification permet une structure plus dense et une expansion moins importante au sein du matériau [59]. Ce mécanisme de retard a également été proposé pour l'acide citrique par Cody et al. [60].

Un autre retardateur utilisé dans les ciments sulfoalumineux est le borax, ou autres composés borés, très efficaces pour retarder l'hydratation. Son mode d'action est très différent de celui des retardateurs organiques préalablement mentionnés [25]. En effet, il diminue le pH de la solution interstitielle, ce qui inhibe la dissolution de la ye'elime. De plus, la concentration en bore dans la solution interstitielle diminue très rapidement dans les premières minutes d'hydratation. Champenois et al. [61] ont observé ce phénomène dans un CSA, et ont pu montrer par modélisation thermodynamique que cette diminution du bore en solution est liée à la précipitation d'ulexite mal cristallisée. Cette identification a été prouvée grâce à la RMN du  $^{11}\text{B}$ , et à la présence de pics représentatifs de l'ulexite de très faible intensité dans les diffractogrammes de leur ciment. Ils ont également étudié ce système en suivant les propriétés rhéologiques au cours du temps [62], et ont pu montrer que la précipitation de ce composé boré mal cristallisé est responsable d'un épaississement de la pâte au jeune âge (fausse prise). D'autre part, Bullerjahn et al. [5] ont étudié l'effet du borax sur l'hydratation d'un BYF, et ont pu montrer qu'au vu de la composition du liquide interstitiel, la diminution de la concentration en bore dans leur système ne peut être due à la précipitation d'ulexite. Ils associent ce phénomène à son adsorption sur les phases amorphes formées en début d'hydratation telles que l'hydroxyde d'aluminium. Tant que le bore reste dans l'un de ces états, la période de faible activité thermique continue. La phase borée formée ou son adsorption est ensuite déstabilisée et le bore retourne en solution, les réactions

d'hydratation reprennent. La quantité de bore en solution diminue ensuite plus lentement, il semble précipiter au sein des phases AFm et AFt, dont la structure cristalline a été déterminée par Champenois et al. [63]. D'autre part, au vu de la morphologie des cristaux d'ettringite formés, le bore semble favoriser la croissance des cristaux plutôt que leur nucléation. Bullerjahn et al. [5] ont également montré que différentes additions borées retardent l'hydratation des ciments BYF, mais que les plus efficaces sont ceux dont la dissolution dans l'eau interstitielle est la plus rapide. Ils ont également montré que les résistances en compression à plus long terme étaient améliorées par l'utilisation du bore, et ont associé ce phénomène à la meilleure fluidité en début d'hydratation. D'après eux, une part significative des hydrates se forment pendant la phase de mélange et de moulage, empêchant ainsi le développement de la microstructure en dégradant les liaisons entre les hydrates ; alors que l'utilisation du bore retarde la formation de la microstructure, qui par conséquent n'est pas dégradée pendant la manipulation de la pâte, résultant en de meilleures propriétés mécaniques. Des conclusions similaires ont été tirées lors de l'utilisation d'un mélange de borax avec de l'acide citrique [64], les échantillons montrant une distribution porale plus fine lors de l'utilisation de ce mélange.

D'autre part, quelques accélérateurs d'hydratation ont été testés sur des pâtes de CSA lors de cure à basse température [65], les auteurs ont montré que le carbonate de lithium est plus efficace que le sulfate d'aluminium pour accélérer l'hydratation de leur CSA.

### **I. 5. Conclusions sur l'hydratation des ciments sulfoalumineux bélitiques**

En conclusion, les différentes étapes d'hydratation d'un BYF sont résumées par la Figure 1-13. Au premier jour d'hydratation, la ye'elinite est quasi-totalement consommée. Elle s'hydrate assez rapidement, et peut atteindre des taux de conversion de l'ordre de 85% en trois heures [36]. Les hydrates formés peuvent être des AFt ou des AFm (généralement un mélange des deux), accompagnés d'hydroxyde d'aluminium mal cristallisé. Ce dernier réagira plus tard avec la bélite, ce qui permet au ciment BYF de continuer son hydratation après 1 jour. On observe la formation de strätlingite ainsi que

de l'hydrogrenat silicaté, puis la strätlingite se déstabilise et des C-S-H sont formés. La réactivité de la ferrite est cependant assez méconnue.

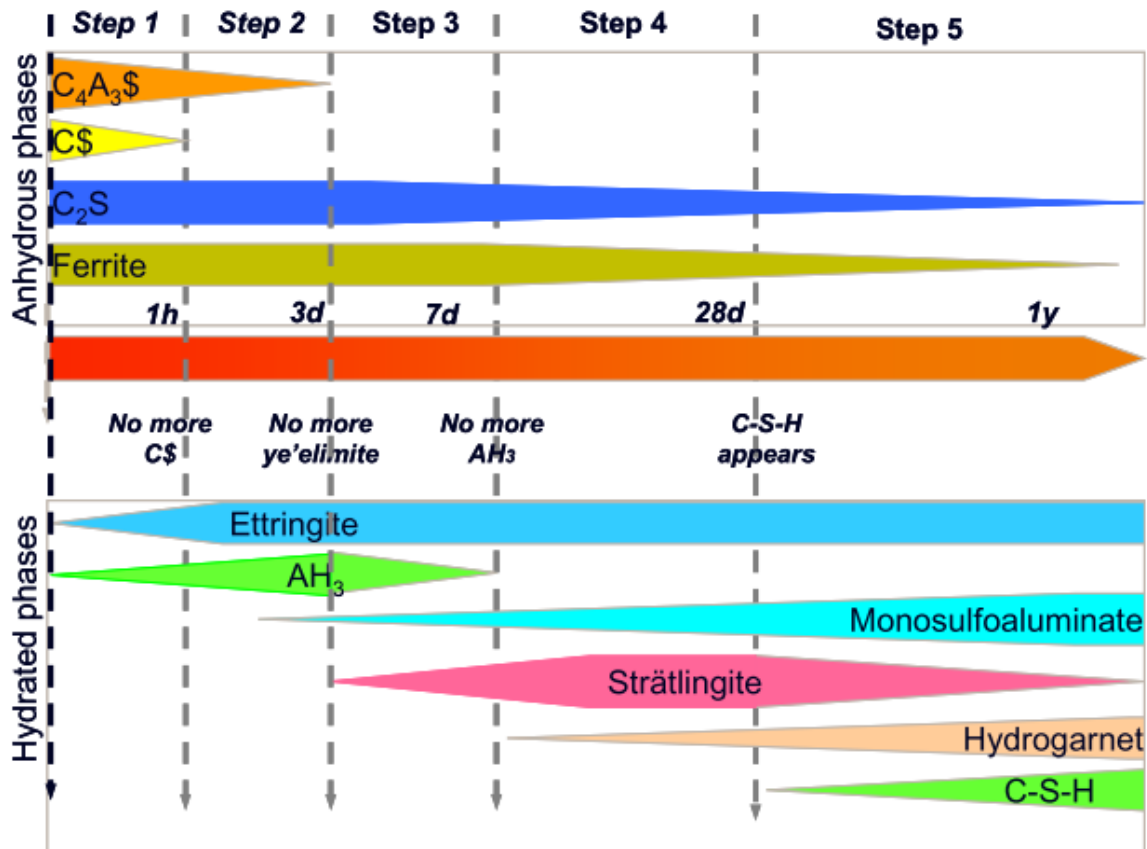


Figure 1-13 : Etapes d'hydratation d'un ciment BYF, les temps d'hydratation indiqués peuvent varier en fonction de la formulation [26]

L'hydratation de ces ciments est donc régie, le premier jour, par la dissolution de la ye'elimite et du sulfate de calcium. Après un jour d'hydratation, c'est l'hydratation de la bélite qui régit les propriétés de la pâte.

À court terme, la cinétique d'hydratation est plus rapide lorsqu'on augmente la quantité de sulfate de calcium, lorsqu'elle se fait en présence de gypse plutôt que d'anhydrite, ou lorsqu'il y a une grande quantité d'eau. En présence de sulfate de calcium, l'incidence du polymorphe de la ye'elimite présent semble être limitée. Aussi, l'hydratation à court terme peut être régulée par l'utilisation de retardateurs, notamment l'acide citrique, le tartrate et le gluconate de sodium, et le bore.

À plus long terme, la cinétique d'hydratation peut être accélérée principalement par la présence du polymorphe  $\alpha'_H$  de la bélite plutôt que le  $\beta$ . Par contre, l'hydratation en présence d'une grande quantité d'eau semble limiter l'augmentation des résistances mécaniques à cause de la porosité qu'elle engendre, il faut cependant en introduire assez de manière à hydrater suffisamment le ciment. D'autre part, en présence de faibles quantités de sulfate de calcium, les premiers produits d'hydratation formés sont différents : plus d'AFm sont formés au détriment des AFt, ce qui influe sur la pâte de ciment à plus long terme. Également, l'utilisation de retardateurs de prise peut améliorer les propriétés à long terme par la modification de la microstructure initiale.

## **II. Propriétés des suspensions cimentaires et utilisation de superplastifiants**

Dans cette partie nous parlerons du ciment en tant que suspension de particules réactives dans son liquide interstitiel. On s'intéressera tout d'abord aux interactions entre ces particules, comment elles se traduisent macroscopiquement et comment ces comportements macroscopiques peuvent être décrits par des grandeurs rhéologiques. Les paramètres qui influent sur ces points seront également mis en avant. Ensuite, on s'intéressera à la manière de mieux les disperser, notamment par l'utilisation de superplastifiants, ainsi que leur mode d'action tant au niveau de la fluidité qu'au niveau de l'hydratation. La majorité des études sur ces thèmes et abordées dans cette partie ont été faites sur du ciment Portland et des systèmes modèles, il sera donc précisé lorsqu'il s'agit de résultats sur des ciments sulfoalumineux.

### **II. 1. Généralités sur les suspensions cimentaires**

Les pâtes de ciment sont des suspensions polydisperses de particules colloïdales et supracolloïdales réactives. Afin de mieux comprendre leurs propriétés, cette partie s'intéressera aux interactions possibles entre les particules de ciment dans le liquide interstitiel, ainsi qu'aux les propriétés rhéologiques qui en découlent.

## II. 1. 1. Interactions inter-particulaires

Dans les suspensions, différentes forces s'exercent sur les particules et le liquide dans lequel elles sont dispersées ; certaines sont attractives, c'est-à-dire qu'elles tendent à rapprocher les particules pour les agglomérer, ce qui peut provoquer leur sédimentation, alors que d'autres sont répulsives. La balance entre ces deux types d'interaction permet donc de contrôler la stabilité et la fluidité de la suspension. On peut notamment considérer le mouvement Brownien, les forces de dispersion, les répulsions électrostatiques, et en présence de polymère, les répulsions stériques et les forces de déplétion.

Le mouvement Brownien est une interaction faible liée aux forces thermiques. Puisque cette force est considérée comme négligeable dans les systèmes cimentaires au vu des dimensions particulières, cette partie ne développera que les trois autres interactions citées.

### II. 1. 1. 1 Forces de Van der Waals

Les forces de dispersion, aussi appelées interactions de Van Der Waals, sont des forces d'interactions attractives intermoléculaires de faibles intensités qui tiennent leur origine dans les nuages électroniques des atomes et molécules. Ces derniers, même lorsque les molécules ne sont pas chargées, se comportent comme des dipôles du fait de leur polarisation (instantanée, induite ou permanente). Les interactions de Van der Waals s'appliquent sur tout le volume des particules, et entre les particules. Russel [66] les a décrites en expliquant que les forces d'attraction dans les systèmes colloïdaux (tels que les suspensions) découlent de fluctuations locales en polarisation que les particules induisent les unes sur les autres, par la propagation d'ondes électromagnétiques en réponse les unes aux autres. À l'échelle mésoscopique (i.e. en moyennant les effets moléculaires dans une échelle spatiale qui permet de conserver les fluctuations surfaciques), c'est la constante de Hamaker [67], homogène à une énergie, qui décrit ces forces attractives en tenant compte du milieu de suspension. Leur intensité est fortement dépendante de la concentration en ions de l'électrolyte [68]. En règle générale, elles sont d'assez courte portée, elles n'induisent donc une attraction que lorsque les particules sont relativement à une courte distance l'une de l'autre.

## II. 1. 1. 2 Forces électrostatiques

Les interactions électrostatiques découlent de la charge des particules et du milieu porteur liquide. En effet, comme illustré sur la Figure 1-14, la surface des particules étant une interface chargée, cela provoque une réorganisation des ions en solution selon une double couche d'après la théorie de Goüy-Chapman. La couche la plus proche de l'interface est la couche de Stern, dans laquelle une grande quantité d'ions de charge opposée (contre-ions) à celle de la surface sont immobilisés. La couche de Stern provoque une couche dite diffuse, dans laquelle les ions sont partiellement mobiles mais contiennent un excès d'ions de charge opposée.

Comme illustré par la Figure 1-14, lorsque deux surfaces ainsi organisées se rapprochent l'une de l'autre, leurs doubles-couches tentent de se recouvrir, ce qui provoque un excès d'ions dans la zone de liquide créée entre les deux solides. Cet excès d'ions provoque la création d'une force osmotique qui attire de l'eau entre les deux particules, empêchant ainsi leur rapprochement [69]. Ainsi, lorsque deux surfaces ainsi organisées tentent de se recouvrir, les forces électrostatiques exercent une répulsion entre les surfaces.

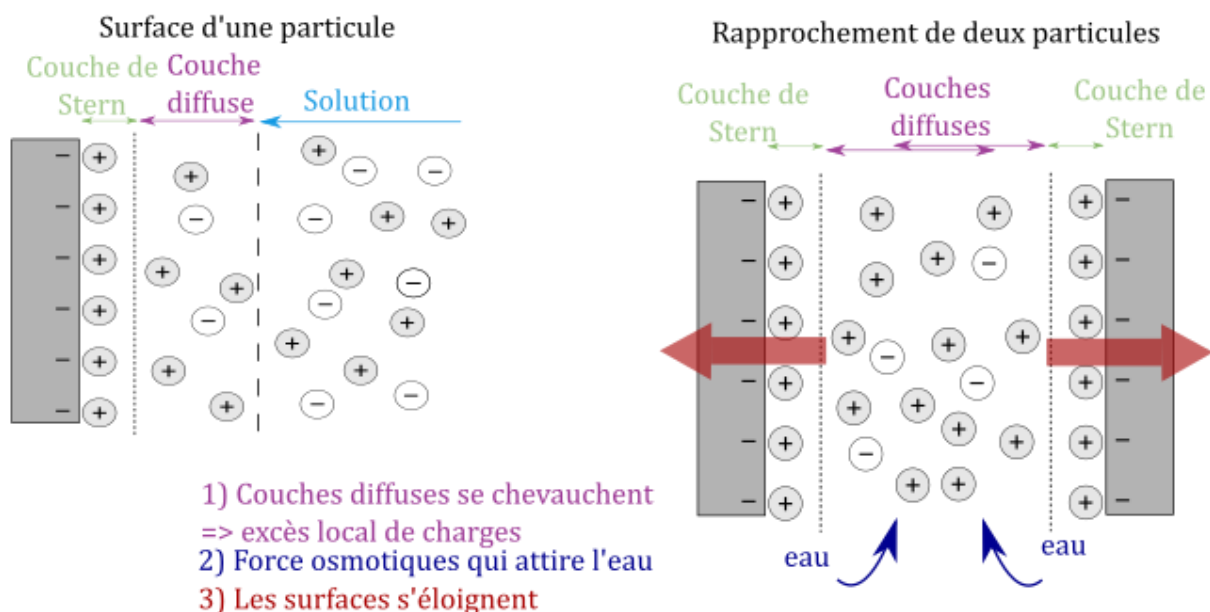


Figure 1-14 : Représentation schématique de la surface d'une particule chargée et du mécanisme des répulsions électrostatiques

### **II. 1. 1. 3 Forces de répulsion stérique**

Des interactions répulsives entre particules d'ordre stérique peuvent apparaître lorsque des polymères sont adsorbés à la surface des particules. En effet, ces derniers adoptent une conformation préférentielle au niveau de l'interface. Quand une autre particule ayant un polymère adsorbé à sa surface approche, les polymères se chevauchent et perdent leur conformation préférentielle, ce qui résulte en une perte d'entropie conformationnelle. De plus, la concentration locale en polymère augmente, ce qui crée une pression osmotique, attirant ainsi les molécules d'eau entre les deux particules. Ainsi, les forces de répulsion stériques empêchent le rapprochement des deux particules lorsque les couches de polymère à leur surface commencent à se chevaucher.

### **II. 1. 1. 4 Forces attractives de déplétion**

La force de déplétion [70] se produit entre des larges particules lorsqu'elles sont mises en suspension dans une solution diluée contenant des polymères non adsorbés, des micelles ou des particules plus petites [71]. À cause de la taille de ces derniers, ils sont contraints pour des raisons stériques de ne pas se rapprocher des particules plus larges, exerçant donc une pression entre celles-ci. Cette pression cause une interaction attractive entre les plus larges particules, appelée force de déplétion.

### **II. 1. 1. 5 Additivité des forces**

Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeck ont développé une théorie selon laquelle les forces entre surfaces ne s'influencent pas mutuellement mais sont additives. Bien que cette théorie, dite DLVO selon les initiales de ses auteurs, ne concernait initialement que les forces attractives de Van der Waals et répulsives électrostatique, elle est souvent généralisée pour postuler que toutes les forces sont additives. Ainsi, en traçant la courbe du potentiel (positif pour des interactions à dominantes répulsives, et négatif pour des interactions à dominance attractives) en fonction de la distance entre les particules, on peut prévoir la prédominance de l'une ou l'autre des forces, et ainsi déterminer la distance entre les particules.

Dans le cas des pâtes de ciment, les forces de Van der Waals sont généralement prédominantes lorsque les particules sont rapprochées. Lorsque par exemple la présence d'un polymère empêche les particules de se rapprocher via d'autres types



d'interaction, l'amplitude des forces de Van der Waals est diminuée, ainsi que l'énergie nécessaire à fournir à la suspension pour lui permettre de s'écouler [69]. L'addition de toutes ces forces est globalement attractive, ce qui résulte en la création d'un réseau entre les particules, dont une des conséquences directes est l'apparition d'une contrainte seuil, comme il sera expliqué dans la partie suivante.

## II. 1. 2. Rhéologie

### II. 1. 2. 1 Généralités sur la rhéologie des suspensions

La rhéologie consiste en l'étude mécanique de l'écoulement ou déformation d'un corps sous l'effet d'une contrainte ou d'un cisaillement qui lui est appliqué. En fonction de son organisation, un fluide peut réagir de différentes manières à un cisaillement. Différents modèles ont été proposés pour décrire ces comportements. Les plus courants sont présentés dans la Figure 1-15, on retrouve des modèles linéaires (Newton, Bingham) et non linéaires (rhéoépaississants, rhéofluidifiants), avec ou sans seuils, comme illustré par la Figure 1-15.

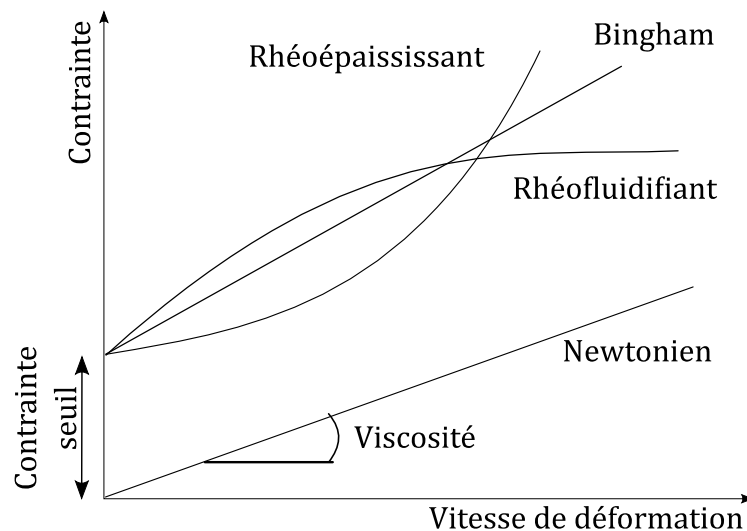


Figure 1-15 : Comportements rhéologiques courants (les fluides rhéofluidifiants et rhéoépaississants ont été représentés avec une contrainte seuil, ce n'est pas nécessairement le cas), adapté de Yahia et al. [72]

Les fluides Newtoniens présentent une relation linéaire entre le taux de cisaillement et la contrainte, dont la pente définit sa viscosité. Les fluides de Bingham se comportent

pareillement, à l'exception qu'il existe une contrainte minimale à apporter au système pour qu'il s'écoule : il s'agit du seuil d'écoulement. En dessous de ce seuil, le matériau ne s'écoule pas. Cela est dû aux interactions attractives entre les particules (forces inter-particulaires et contacts) qui forment un réseau [73] ; la contrainte seuil correspond donc à l'énergie qu'il faut fournir pour déstructurer ce réseau et permettre au matériau de s'écouler [74]. Au-delà, les forces visqueuses prédominent. Flatt et Bowen [75,76] ont montré que le seuil d'écoulement dépend des caractéristiques de la poudre, de la distance entre les particules et de leur fraction volumique. Une classification phénoménologique en fonction de la fraction volumique solide (liée à la distribution en taille et au rapport  $e/c$ ) a été proposée par Roussel et al. [74] ; elle est présentée sur la Figure 1-16.

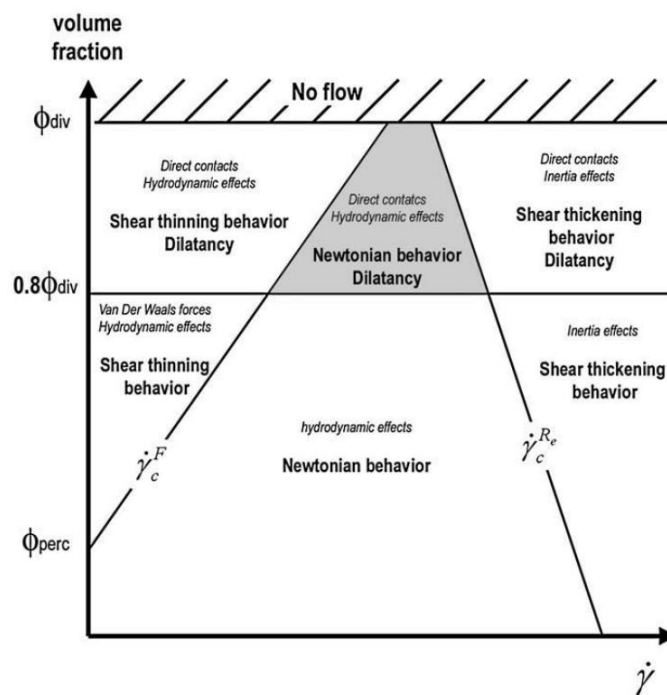


Figure 1-16 : Classification rhéo-physique des suspensions cimentaires. Toutes les caractéristiques de la suspension sont fixées sauf la vitesse de déformation et la fraction volumique de solide, adapté de Roussel et al. [74]

Dans le cas des matériaux rhéoépaississants et rhéofluidifiants, la viscosité dépend du taux de cisaillement. Pour les hauts taux de cisaillement par exemple – et parfois même à plus faible taux de cisaillement lorsque la fraction de solide est importante, les forces d'inertie peuvent jouer un rôle dans le rhéoépaississement [72]. Le modèle de Herschel-

## Chapitre 1

Bulkley donné par l'Équation 9 est largement utilisé pour décrire ces comportements non-linéaires.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad \text{Équation 9}$$

Où  $\tau$  est la contrainte (Pa),  $\tau_0$  la contrainte seuil (Pa),  $K$  le facteur de consistance ou la viscosité apparente (Pa.s),  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement et ( $s^{-1}$ )  $n$  l'index de rhéoépaississement ( $n > 1$  pour les rhéoépaississants,  $n < 1$  pour les rhéofluidifiants).

La rhéologie permet également de détecter des phénomènes de structuration se faisant au cours du temps, notamment la thixotropie. Il s'agit d'un mécanisme réversible courant dans les suspensions colloïdales, pouvant être défini comme une déstructuration réversible de la structure particulaire sous cisaillement ; la structure formée au repos étant souvent associée à une contrainte seuil [77].

### II. 1. 2. 2 Rhéologie des matériaux cimentaires

#### II. 1. 2. 2. 1. Comportement rhéologique des pâtes de ciment

Dans le cas de matériaux cimentaires, la capacité du matériau à s'écouler peut être associée à son seuil d'écoulement, alors que sa vitesse d'écoulement peut être associée à sa viscosité [78]. Deux types de seuil d'écoulement peuvent être mesurés [79] : le seuil dit statique, et le seuil dit dynamique. Le premier correspond à la contrainte minimale à partir de laquelle une première évidence de l'écoulement peut être observée (vitesse de cisaillement nulle). Dans la pratique, compte-tenu de la sensibilité des rhéomètres, le seuil d'écoulement statique est mesuré en appliquant une vitesse de cisaillement très faible et constante, souvent de l'ordre de  $10^{-2} s^{-1}$ . Dans la courbe contrainte en fonction de la déformation (ou du temps), le seuil d'écoulement correspond à la limite entre la partie linéaire transitoire et la partie stationnaire. Il s'agit donc de la contrainte de cisaillement stabilisée à partir de laquelle les effets visqueux deviennent prépondérants.

Le seuil d'écoulement dynamique est souvent obtenu par l'application d'une rampe de vitesse de cisaillement croissante et décroissante. Ce seuil est obtenu par extrapolation de la courbe rhéologique décroissante (en régime permanent) vers les faibles valeurs de vitesse de cisaillement à l'aide des modèles rhéologiques (Bingham, Herschel-Bulkley...). Vu cette méthode de mesure, ce seuil d'écoulement dynamique caractérise l'arrêt de

l'écoulement du matériau fraîchement malaxé. Il est souvent inférieur au seuil d'écoulement statique.

Le comportement rhéologique des pâtes de ciment est complexe et difficile à appréhender du fait de la polydispersité des particules de ciment et de la dépendance de ce comportement au temps (thixotropie, réactivité). En effet, la pâte de ciment est un matériau évolutif, et cette évolution est d'ordre granulaire et chimique. La majorité des suspensions minérales, laissées un long moment au repos, retrouvent leur structure avant cisaillement. Cependant cette recouvrance de la structure ne peut pas être complète pour la pâte de ciment : les réactions d'hydratation modifient irréversiblement la structure [80]. On parle souvent de fausse-thixotropie pour qualifier le comportement rhéologique dépendant du temps des pâtes cimentaires. Après un long moment au repos, la structure ne retrouve pas complètement son état initial du fait des phénomènes de dissolution/précipitation. D'après Roussel [78], les effets de l'hydratation sont négligeables par rapport à la thixotropie sur une échelle de temps de l'ordre de 30 minutes, qui correspond généralement à la période dormante.

Le comportement rhéologique des pâtes cimentaires est souvent non linéaire à seuil (rhéofluidifiant ou dans certains cas rhéoépaississant). Cette non-linéarité est aussi un signe de la thixotropie du matériau, qui voit sa viscosité évoluer en fonction de la vitesse de cisaillement et du temps. Les différents comportements en fonction de la fraction volumique solide ont été présentés sur la Figure 1-16.

### **II. 1. 2. 2. Paramètres influents sur le comportement rhéologique des pâtes cimentaires**

Différents paramètres conditionnent le comportement rhéologique des suspensions cimentaires. Ces paramètres sont essentiellement ceux qui influent sur les interactions (forces inter-particulaires et contacts) et l'organisation des particules. Parmi les paramètres influents, on retrouve les caractéristiques granulaires et de dilution de la suspension (distribution en taille des grains, rapport eau sur ciment), la réactivité (nature et taille des grains), mais aussi l'adjuvantation (présence de polymère, modification de la réactivité). Tous ces paramètres étant liés, il est difficile de les étudier indépendamment les uns des autres. Le paramètre clé qui conditionne le comportement rhéologique est la fraction volumique solide, comme le montre la classification proposée par Roussel et al. [74] (Figure 1-16).

Plus généralement, plus le rapport e/c augmente, plus les particules sont éloignées et les interactions attractives sont faibles. Cela engendre un réseau moins dense, qui permet une meilleure fluidité au matériau cimentaire. Au contraire, plus le matériau est réactif (composition, finesse des grains de ciment), moins le matériau est fluide. En effet, la création rapide de petites particules (hydrates) dans la suspension ou agglomérées sur les plus grosses particules mène à l'augmentation des interactions attractives, et par conséquent à la densification du réseau entre les particules. Un autre effet non négligeable de l'hydratation du ciment est la consommation de l'eau libre, qui est convertie en eau liée dans les hydrates ; l'eau ne dilue plus les particules mais en fait partie.

Particulièrement dans le cas des CSA, comme abordé dans la partie I. 2. 1, le premier hydrate massivement formé est l'ettringite. La forme anisotrope de ses cristaux, leur petite taille lors de leur précipitation ainsi que sa forte demande en eau (32 moles d'eau par mole d'ettringite formée) en font un élément critique dans la perte d'ouvrabilité de la pâte. Notamment, Zhang et Glasser [81] ont postulé que leurs précipitations mènent immédiatement à la formation d'une microstructure entièrement reliée par un squelette d'ettringite, faisant perdre sa plasticité à la pâte de CSA. De plus, Champenois et al. [62] ont montré que l'augmentation du module élastique d'une pâte de CSA et la précipitation d'ettringite se font en même temps, ceci a également été vérifié lors de la modification des cinétiques d'hydratation par l'utilisation d'un retardateur.

## **II. 2. Utilisation de superplastifiants**

### **II. 2. 1. Généralités sur les superplastifiants**

Les plastifiants et superplastifiants sont des polymères hydrosolubles naturels ou synthétiques, utilisés dans le béton depuis les années 1930. Parfois appelés réducteurs d'eau, ils servent à améliorer les propriétés rhéologiques du béton dans deux optiques : réduire la quantité d'eau du béton en maintenant son ouvrabilité, ou améliorer l'ouvrabilité du béton avec une même quantité d'eau. Les deux aspects présentent des avantages ; notamment la réduction d'eau réduit la porosité du béton, lui conférant de meilleures propriétés mécaniques à long terme, et l'amélioration de l'ouvrabilité réduit

drastiquement les coûts et la pénibilité liés à la mise en place du béton. Il en existe de différentes familles, en voici quelques exemples dans l'ordre chronologique de leur apparition [82] :

- Lignosulfonates (LS)
- Polynaphtalène sulfonates (PNS)
- Polyamine sulfonates (PMS ou PAS)
- Co-polymères vinyliques
- Polyéthylène oxyde (PEG) phosphonates
- Polycarboxylates (PCE)

Dans chacune de ces familles, un grand nombre de structures de polymère (tailles et natures des parties hydrophiles et hydrophobes, linéarité, ramification...) ont été élaborées afin de moduler leurs propriétés. Les propriétés du béton dans lequel ces polymères sont ajoutés découlent de leurs capacités dispersantes, liées aux interactions répulsives qu'elles ajoutent dans la suspension cimentaire.

## **II. 2. 2. Interactions entre les superplastifiants et les matériaux cimentaires**

Flatt et Houst [83] ont pu montrer que les superplastifiants peuvent se retrouver à différents endroits dans une pâte de ciment. Une première partie peut être adsorbée sur la surface des particules ; il est généralement admis que c'est cette part qui permet la dispersion des agglomérats de particules cimentaires, cet aspect sera développé dans la partie II. 2. 3. 1. Une seconde partie est consommée par intercalation ou coprécipitation en formant des phases organo-minérales – ce qu'il est préférable d'éviter. Une dernière partie consiste en l'excès de superplastifiant qui n'a pas été consommé par les particules (ni par adsorption, ni par co-précipitation) et qui reste par conséquent dissout dans le liquide interstitiel. Moduler la répartition du superplastifiant dans ces trois catégories permet de moduler leur effet, et donc leur efficacité.

## II. 2. 2. 1 Mécanismes d'adsorption et comportement à l'interface

### II. 2. 2. 1. 1. Influence de la surface chargée

Puisque les surfaces et les superplastifiants sont chargés, il est généralement admis que l'adsorption des superplastifiants se fait par des mécanismes d'attraction électrostatique. Les superplastifiants sont globalement chargés négativement, mais les particules de ciment ont une chimie variable : il est généralement admis que les phases silicates ont une surface chargée négativement, et les aluminates positivement. Les mécanismes d'adsorption ne sont pas les mêmes en fonction de la charge du minéral. La grandeur mesurable la plus proche de la charge surfacique d'un solide est le potentiel zéta, il correspond au potentiel électrique de la couche diffuse. Le potentiel zéta de différentes phases (pures) du clinker a été mesuré par plusieurs auteurs [84-89] : globalement, dans le liquide interstitiel très chargé en ions, les phases aluminates ont un potentiel négatif, et les phases silicates ont un potentiel positif.

Ceci s'explique du fait que les phases aluminates et autres phases chargées positivement créent, dans leur proche environnement, une accumulation de charges négatives, généralement des ions sulfate car ils sont bivalents. La présence de superplastifiants engendre des échanges ioniques à la surface, ces derniers remplacent en grande partie les ions sulfate : ils s'adsorbent, comme illustré par la Figure 1-17. Puisqu'ils possèdent une longue chaîne, la couche diffuse prend plus d'espace dans la solution porale, et la présence de charges négatives engendre une diminution en intensité du potentiel, ce qui a un effet stabilisant.

Quant aux phases silicatées et autres phases chargées plutôt négativement, Chatterji et al. [88] ont proposé un modèle tel qu'une double couche se forme à la surface des grains. En effet, la solution interstitielle contient une grande quantité d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ , ils ont postulé qu'une accumulation préférentielle de ces derniers se fait sur la surface. Mollah et al. [87] ainsi que Zingg et al. [85] ont confirmé cette hypothèse, et sont allés plus loin en proposant qu'une troisième couche, celle-ci composée du superplastifiant, se crée via les ions positifs de la couche de Stern, comme représenté schématiquement sur la Figure 1-17. Dans ce cas, l'adsorption est moins importante que dans le cas des particules chargées positivement. L'étude [85] a également montré que puisque l'ettringite a une surface fortement positive, sa précipitation mène directement à son agglomération sur les surfaces négatives telles que l'alite, notamment par des interactions de Van der

Waals. L'adsorption de superplastifiant sur l'ettringite ainsi agglomérée aide également à la dispersion des grains d'alite.

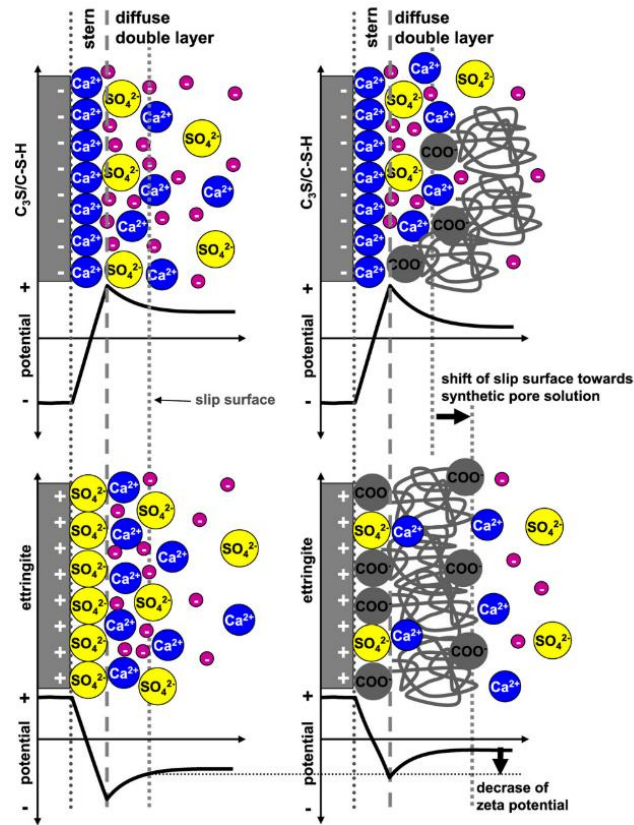


Figure 1-17 : Schéma représentant l'organisation surfacique des surfaces négatives (haut) et positives (bas), en présence (droite) ou non (gauche) de superplastifiant [85]

Marchon [90] a mis en évidence le fait que les aluminates sont initialement totalement couverts par les polymères, mais pas les phases silicates. Les hydrates qui se forment en début d'hydratation étant principalement des phases aluminates (principalement des AFt et AFm dans le cas des ciments sulfoalumineux), les polymères ont la capacité de se réarranger et s'adsorber intensivement à leur surface tant qu'il reste des polymères disponibles en solution, tout en restant en équilibre de couverture partielle avec les phases silicates. Finalement, différents auteurs s'accordent sur le fait que l'adsorption de polymères sur les grains de ciment se fait de manière non uniforme, et préférentiellement sur les phases aluminates comme illustré par la Figure 1-18.



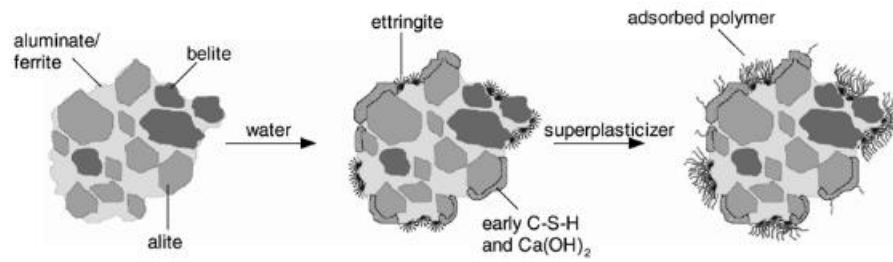


Figure 1-18 : Représentation schématique d'un grain de ciment Portland en cours d'hydratation et de la distribution inhomogène du polymère à sa surface, adapté de Plank et Hirsch [84]

### II. 2. 2. 1. 2. Influence du polymère

D'autre part, la capacité d'adsorption d'un polymère dépend également de la structure moléculaire et des fonctions chimiques du polymère. Notamment, elle dépend de sa taille et de sa densité de charge dans l'environnement du liquide interstitiel, qui sont les paramètres qui influent sur la conformation du polymère à la surface des particules ainsi qu'en solution. Quelque-soit la famille de polymère, sa taille joue un rôle notable dans son adsorption [90], et une meilleure adsorption peut être notée pour les polymères ayant une plus grande masse moléculaire [91]. Concernant la charge, Zhang et al. [92] ont comparé l'adsorption de copolymères en peigne contenant des groupements cationiques et anioniques, et ont montré que ceux qui ne contiennent aucun groupement cationique ont une plus grande capacité d'adsorption et de retard que ceux qui en contiennent. Ces propriétés se dégradent d'autant plus qu'il y a une grande quantité de groupements cationiques. Ceci est cohérent avec la charge positive des grains de ciment engendrée par l'adsorption d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  à la surface des grains. Winnefeld et al. [91] ont observé que des PCE avec une densité de charge plus importante s'adsorbent mieux. Ce comportement a également été observé dans le cas de ciment sulfoalumineux [93,94], cependant Tian et al. [93] ont noté qu'à partir d'une certaine densité de groupements carboxyles dans leur polymère, l'adsorption n'augmente que peu ou plus. Ce comportement a été attribué à la probabilité plus importante de réticulation liée au pontage de ces groupements par complexation avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  de la solution interstitielle, diminuant ainsi le nombre de groupements chargés, et modifie sa conformation. Cela est confirmé par l'augmentation du rayon de giration du polymère lorsqu'il est en présence de ces ions. De plus, la répartition des chaînes a une grande incidence sur l'adsorption du polymère [95].

### II. 2. 2. 1. 3. Influence de la solution interstitielle

Finalement, la composition ionique de la solution interstitielle a une incidence sur l'adsorption des superplastifiants. En effet, le polymère subit une modification conformationnelle (contraction, menant à la diminution du rayon de giration) lorsque la force ionique de la solution est importante, et des phénomènes de compétition ionique peuvent être observés [96]. Ces phénomènes consistent en une prédominance de l'affinité surface-ion par rapport à l'affinité surface-polymère (la Figure 1-17 montre les deux espèces sur les surfaces chargées). Notamment, Tramaux et al. [97] ont montré pour une large variété de polymères qu'une plus faible quantité de superplastifiants s'adsorbe en présence d'ions nitrates et sulfates. L'adsorption des polymères est bien plus affectée par les ions sulfate que par les ions nitrate ; la présence de ces derniers n'affecte que très peu les propriétés rhéologiques de la suspension. La contrainte seuil augmente fortement en présence d'ions sulfate, et augmente avec leur concentration. Cette différence est expliquée par la charge de ces deux ions : les ions nitrate sont mono-chargés alors que les ions sulfate sont di-chargés. Pourchet et al. [95] ont même observé la désorption totale d'un de leur polymère lorsque la concentration en ions sulfates devient trop importante.

### II. 2. 2. 2 Formation d'organo-minéraux

Une autre interaction que peut avoir un superplastifiant avec le matériau cimentaire peut être de nature chimique. En effet, bien que ce phénomène soit souvent négligé, Flatt et Houst ont montré que les hydrates peuvent intégrer une partie des superplastifiants dans leur structure [83]. La part de polymère consommée par la formation de ces organo-minéraux est une part qui n'est pas adsorbée, et qui ne prend donc pas part à son efficacité. Les hydrates pouvant incorporer des polymères dans leur structure sont principalement les phases AFm [98] et C-S-H [99,100]. Dans le cas des ciments sulfoalumineux, la bélite réagit largement après le durcissement du ciment : l'incorporation de polymère dans les C-S-H n'est donc pas un paramètre susceptible de diminuer l'efficacité d'un plastifiant.

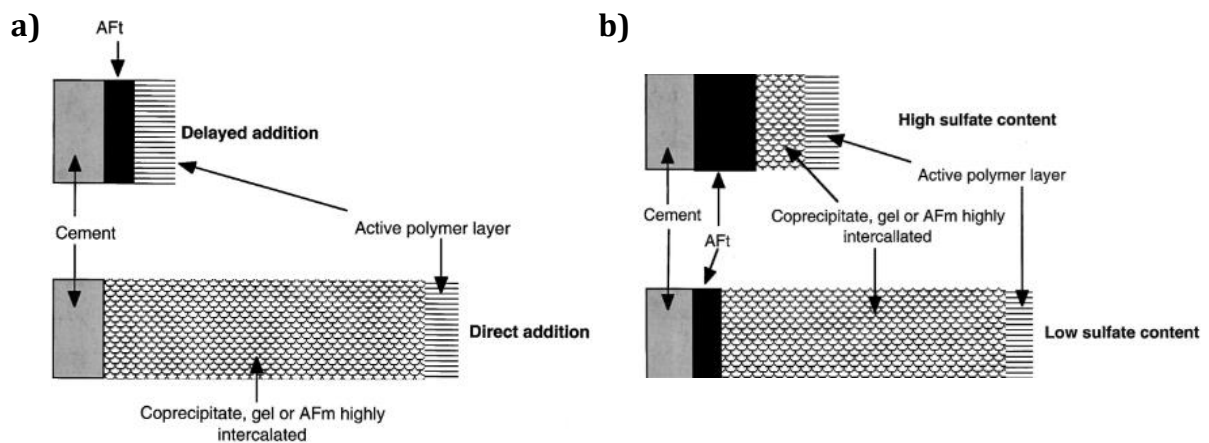
Afin de limiter la formation de phases AFm organominérales, Flatt et Houst [83] ont donc identifié trois paramètres des ciments Portland qui limitent la présence du polymère lorsque l'AFm précipite, ou limitent la vitesse de précipitation des AFm

## Chapitre 1

lorsque le polymère est présent. Notamment, l'addition différée plutôt qu'immédiate des superplastifiants permet la précipitation des aluminates avant l'ajout, ce qui permet au superplastifiant de n'être en contact avec ces phases seulement après leur précipitation, et donc de ne pas co-précipiter avec elle. Ceci est illustré par la Figure 1-19a. Ce mécanisme peut difficilement être appliqué dans le cas de ciments contenant de la ye'elinite car la précipitation d'AFt et d'AFm se fait tout au long du premier jour d'hydratation.

De plus, dans les ciments Portland la présence de sulfate alcalin semble favoriser la précipitation d'AFt plutôt que d'AFm, l'augmentation de leur proportion semble donc limiter la précipitation d'organominéraux comme illustré par la Figure 1-19b.

Enfin, les agents de broyage, et plus particulièrement l'acétate de triéthanolamine, sont généralement capables de chélater les cations de la solution interstitielle, notamment les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Cela provoque une accélération de la dissolution de la ferrite et ainsi une précipitation plus rapide des AFm, et donc un plus fort taux d'incorporation de polymère dans cette phase.



**Figure 1-19 : Représentation schématique de l'effet a) du temps d'ajout du superplastifiant et b) de la quantité de sulfates alcalins sur la formation d'organominéraux, adapté de Flatt et Houst [83]**

Plus généralement, plus le ciment réagit rapidement, plus les produits d'hydratation auront de chance de contenir des organo-minéraux. D'autre part, il a été postulé par différents auteurs [101,102] que certains lignosulfonates pouvaient former des organo-

minéraux avec l'Aft, l'AFm n'est donc pas nécessairement le seul hydrate susceptible d'incorporer des plastifiants dans le cas des CSAB.

### II. 2. 2. 3 Superplastifiant en solution

Les polymères peuvent s'adsorber sur les particules, s'absorber en s'intercalant dans les hydrates, et l'excédent de polymère reste dans la solution interstitielle. Il est largement admis qu'un polymère en solution aqueuse modifie la viscosité de celle-ci. Hot et al. [103] ont montré que dans le cas des suspensions cimentaires concentrées, cela a une incidence sur les propriétés rhéologiques de la pâte. En effet, le plastifiant diminue les forces de dissipation visqueuses en modifiant l'état de floculation du système, ce qui impacte la localisation et la concentration de la déformation entre les couches de fluide. Elle se concentre entre les couches de fluide (entre les grains de ciment), où se trouvent les polymères adsorbés ainsi que la solution interstitielle. La présence de polymère dans la solution interstitielle impacte donc son comportement rhéologique. Par extension, la modification locale de sa viscosité (généralement, une augmentation) modifie le comportement rhéologique de la pâte. Ainsi, pour de forts taux de plastifiants, la pâte de ciment prend un comportement rhéoépaississant. De plus, il a également été montré [103] que l'ajout de polymères qui ne s'adsorbent pas à la surface des grains de ciments (et qui par conséquent restent dans le liquide interstitiel), en présence de superplastifiant, crée des forces de déplétion attractives, ce qui résulte en l'augmentation de la contrainte seuil – ce comportement étant généralement indésirable.

Ainsi, un polymère ajouté à une suspension cimentaire peut mener à trois principales localisations de ce polymère. Lorsqu'une grande part de polymère s'intègre aux hydrates ou reste en solution, des effets indésirables peuvent être observés (perte d'efficacité, augmentation de la contrainte seuil). Les effets souhaités sont obtenus via l'adsorption du polymère qui, une fois adsorbé, diminue les interactions attractives entre les particules en ajoutant des répulsions électrostatiques ou stériques entre les particules, améliorant ainsi propriétés rhéologiques de la pâte. La part adsorbée dépend principalement de la structure moléculaire du superplastifiant et de la nature des grains.

## **II. 2. 3. Conséquences sur la dispersion et sur l'hydratation**

### **II. 2. 3. 1 Dispersion des suspensions cimentaires**

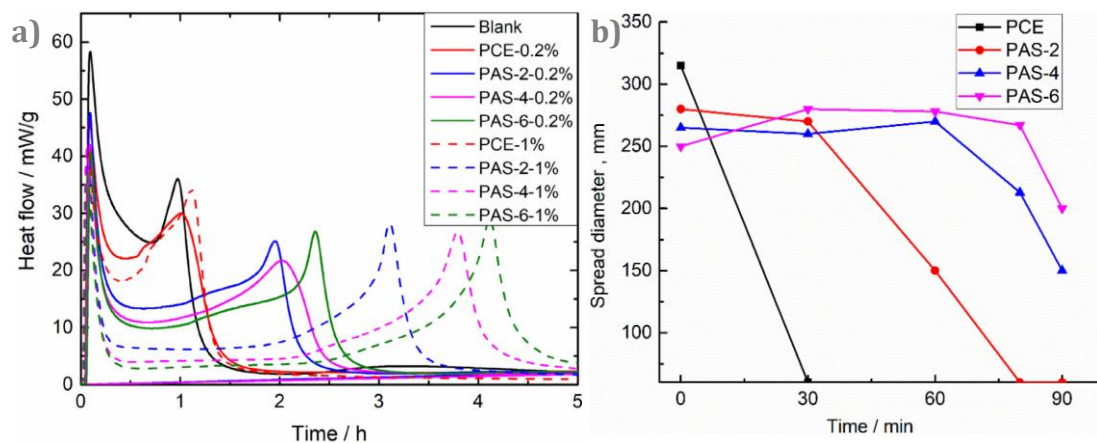
Il est généralement admis que le pouvoir dispersant des superplastifiants est dû à leur adsorption sur les grains de ciment ; l'adsorption se faisant de manière inhomogène sur les espèces anhydres et les hydrates, comme abordé dans la partie II. 2. 2. 1. En effet, contrairement à l'alite et au C-S-H, l'ettringite (qui a une meilleure capacité d'adsorption des polymères) n'a pas besoin de voir sa surface saturée pour que la viscosité de la suspension qui en contient soit drastiquement diminuée [85]. D'autre part, Pourchet et al. [95] ont pu montrer une relation linéaire entre le logarithme de la contrainte seuil et le taux d'adsorption de deux polymères de même famille, la courbe est la même quelles que soient la composition de la solution et la microstructure des polymères. Il également a été montré que lorsque les polymères ne sont que partiellement adsorbés, les matériaux cimentaires présentent une perte d'ouvrabilité plus rapide [90]. Ce phénomène est associé au réarrangement des polymères à la surface ainsi qu'à la réactivité. En effet, l'hydratation est souvent ralentie par la présence de superplastifiant ; cet aspect sera développé dans la partie II. 2. 3. 2.

En outre, comme abordé dans la partie II. 2. 2. 1 (et particulièrement illustré par la Figure 1-17) les polymères adsorbés modifient les propriétés de surface des grains de ciment. Notamment, ils en modifient la charge, créant des répulsions électrostatiques entre les grains. De plus, avec une couche de polymère à leur surface, des forces de répulsion stérique peuvent également éloigner les particules les uns des autres [87]. Il est généralement accepté qu'en dispersant les grains de ciment, l'eau piégée dans les agglomérats est libérée, ce qui « dilue » les particules et diminue la portée des interactions attractives [104]. Ces interactions répulsives ajoutées par la présence de polymère limitent les contacts entre les grains, ce qui limite la structuration de la suspension et diminue sa contrainte seuil. D'autre part, elles permettent un meilleur « glissement » des grains les uns sur les autres lorsqu'ils sont sous cisaillement, diminuant ainsi la viscosité.

Il est difficile dans la majorité des cas de savoir laquelle de ces forces répulsives prédomine à l'amélioration de la dispersion, bien que la détermination de leur portée a pu être mesurée par des études sur microscopie à force atomique [86,105]. Cette

difficulté découle notamment des grandes concentrations ioniques des solutions interstitielles cimentaires [69]. Par exemple, Winnefeld et al. [91] ont montré que l'effet des répulsions stériques dans le cas des polycarboxylates peut être limité. En effet, diminuer la densité de chaînes latérales n'a qu'un effet mineur sur la dispersion ; puisque leur conformation se réarrange, modifiant la portée stérique des polymères. Au contraire, Sun et al. [94] ont montré qu'allonger la longueur de chaîne latérale de leurs polycarboxylates permet d'améliorer la dispersion initiale des particules cimentaires malgré la moins grande capacité d'adsorption, montrant l'importance des effets stériques dans ce cas.

D'autre part, différents auteurs [4,93,94,106–109] ont pu montrer que dans le cas des ciments sulfoalumineux, la dispersion par des superplastifiants ne suffit pas à améliorer l'ouvrabilité du matériau cimentaire. Notamment, Su et al. [4] ont étudié l'effet de différents superplastifiants, et ont montré que le polymère qui disperse le mieux en début d'hydratation (un polycarboxylate) n'est pas celui qui garde le mieux les propriétés rhéologiques du ciment. Ceci est illustré par la Figure 1-20b.



**Figure 1-20 : Effet d'un polycarboxylate (PCE) et de différents polyamides sulfonates (PAS) sur l'hydratation et la fluidité de pâtes de CSAB, a) courbes calorimétriques et b) étalement pour un dosage de 1 % de superplastifiant, adapté de Su et al. [4]**

En effet, dès que l'ettringite commence à précipiter massivement (moins de 30 min d'hydratation), la fluidité de la pâte est drastiquement détériorée. Différents éléments d'explication peuvent être proposés : la surface d'ettringite créée est trop importante pour que le polycarboxylate suffise à disperser les particules, il peut co-précipiter avec

l'ettringite, il n'y a plus assez d'eau libre pour que le mélange soit fluide... Quelle que soit la raison exacte, les auteurs ont pu montrer l'importance du retard d'hydratation (Figure 1-20a) sur la fluidité en comparant le polycarboxylate avec différents polyamides sulfonates dont l'effet retardateur permet une meilleure rétention de la fluidité bien que la fluidité initiale soit moins bonne. Pour corrélérer le retard avec la fluidité, ils ont tracé l'étalement en fonction de la quantité d'AFt pour différents temps d'hydratation et les différents superplastifiants utilisés, et bien que les données soient insuffisantes pour statuer fermement sur une relation, il semblerait que les deux soient linéairement corrélés. D'autre part, afin de permettre aux ciments sulfoalumineux de rester fluides plus longtemps, de nouveaux polycarboxylates sont synthétisés de manière à leur conférer un meilleur effet retardateur en plus de leur puissant effet dispersant [106,107]. De plus, des études sont menées sur l'utilisation combinée de retardateurs avec des superplastifiants, montrant généralement une additivité de leurs propriétés dans la mesure où le dosage en retardateur a été optimisé [109,110].

### **II. 2. 3. 2 Retard d'hydratation**

Comme abordé précédemment, les superplastifiants permettent une bonne dispersion des grains, qui engendre de meilleures propriétés rhéologiques à très court terme, mais ce n'est pas leur seul effet : ils provoquent également un retard d'hydratation du ciment.

#### **II. 2. 3. 2. 1. Mécanismes de retard**

Quatre grands mécanismes de retard ont été recensés dans le contexte de superplastifiants [101,102,111] ; leurs principes sont énoncés ci-après. Le premier découle de la capacité qu'ont certains adjuvants à créer des complexes avec des espèces ioniques en solution, notamment les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Puisque ces ions sont complexés, ils ne sont pas disponibles pour précipiter sous forme d'hydrates : la sursaturation nécessaire à la nucléation est ainsi retardée. Ce mécanisme nécessite une quantité stœchiométrique d'adjuvant par rapport aux ions calcium en solution ; les adjuvants étant généralement ajoutés en très faible quantité, il ne peut être la cause principale de retard.

Un deuxième mécanisme de retard consiste en l'inhibition de la dissolution d'une ou plusieurs phases anhydres, par la formation d'une couche peu perméable via l'adsorption de l'adjuvant. Particulièrement dans le cas des superplastifiants, leur adsorption à la surface des particules anhydres engendre la formation d'une couche de

polymère à leur surface (cet aspect a été développé dans la partie II. 2. 2. 1). Cette couche de superplastifiant étant plutôt hydrophobe, elle limite donc les échanges entre l'eau et le grain, réduisant ainsi son taux de dissolution lorsqu'il est anhydre [87]. Dans la même idée, Bishop et Barron [112] ont observé dans un ciment Portland en présence de polyphosphate que ce dernier accélère la dissolution des anhydres, puis re-précipite rapidement en un complexe polymérique à la surface des anhydres. Ce complexe crée une barrière de diffusion à l'eau des phases anhydres et inhibe la nucléation des hydrates.

Un troisième mécanisme de retard consiste en l'inhibition de la nucléation et/ou de la croissance de certains hydrates. En effet, de la même manière que pour les anhydres, lorsque les polymères s'adsorbent sur les hydrates en formation, ils leurs bloquent l'accès à la solution interstitielle sursaturée et peuvent ainsi limiter leur nucléation ou leur croissance.

Un autre mécanisme de retard, qui peut être lié aux trois précédents dans le cas des superplastifiants, consiste en la perturbation de l'équilibre aluminat-silicate-sulfate. En effet, limiter la dissolution ou la précipitation d'une phase peut perturber la concentration des ions contenus dans la solution interstitielle, ce qui modifie la cinétique, et parfois même la nature des hydrates formés.

### **II. 2. 3. 2. 2. Effet des superplastifiant sur l'hydratation**

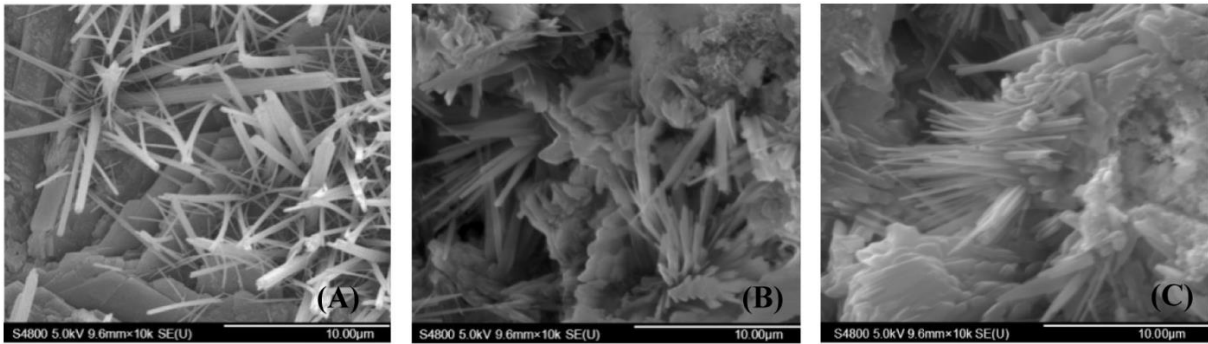
Dans le cas des superplastifiants, les quatre mécanismes mentionnés dans la partie II. 2. 3. 2. 1 sont le plus souvent proposés pour expliquer le retard d'hydratation du ciment, particulièrement les deux liés à l'adsorption [111]. Notamment, de nombreux auteurs ont remarqué que les paramètres qui régulent l'adsorption tels que l'architecture moléculaire ou la composition chimique régulent également le retard engendré sur l'hydratation. Ces études sont généralement menées sur des ciments Portland. Par exemple, Zhang et al. [92] ont pu montrer que leurs polymères créent une barrière de diffusion en comparant des polymères qui contiennent des groupements carboxyl à des polymères qui contiennent des groupements sulfoniques. Les premiers sont connus pour s'adsorber à toutes les charges de surface, alors que les seconds ne s'adsorbent que très peu sur les surfaces négatives. Ceux ayant une plus forte adsorption mènent à un retard d'hydratation plus important, cela montre que les polymères créent une barrière de diffusion qui limite le mouillage des anhydres. Cela implique également que les espèces sur lesquels les superplastifiants s'adsorbent moins voient leur hydratation peu



## Chapitre 1

modifiée, comme Bishop et Barron [99] l'ont par exemple observé dans le cas de phases silicatées.

De plus, il a été mis en avant dans la partie II. 2. 3. 1 que l'ettringite est une des espèces qui ont le plus d'affinité avec les superplastifiants, ce qui appuie l'idée qu'un mécanisme de retard d'hydratation est lié à l'adsorption autour de l'ettringite. En effet, les fortes interactions entre les superplastifiants et l'ettringite mènent souvent à la modification de la morphologie des cristaux formés. Notamment, Cody et al. [60] ont montré qu'une très large gamme de molécules est capable modifier la nucléation et/ou la croissance des cristaux d'ettringite. En effet, ils ont montré que la modification de la nucléation peut mener à une quantité moins importante ou plus importante du degré de sursaturation, ce qui résulte en un changement de la taille des cristaux et de la quantité de nuclei. On peut s'attendre à des cristaux plus gros lorsqu'il y a moins de nuclei, ou à des plus petits et plus fins lorsqu'il y a plus de nuclei. Si la nucléation est totalement inhibée, d'autres hydrates (gels contenant de l'aluminium, AFm) peuvent être formés à la place de l'ettringite. La modification de la croissance des cristaux mène en général à un changement morphologique lié à une adsorption préférentielle sur une face du cristal, ce qui change sa rugosité de surface, son élongation, ou son apparence en règle générale. À titre d'exemple, les produits d'hydratation de l'alite sans et en présence de différents superplastifiants sont présentés par la Figure 1-21. On y voit dans le cas du polycarboxylate une morphologie plus arrondie, alors que l'utilisation d'aminosulfonate mène à une morphologie multiprismatique. Les auteurs suggèrent que cela est lié à une adsorption préférentielle des deux superplastifiants sur des faces différentes des cristaux d'ettringite, et donc une croissance préférentielle sur les autres faces [113]. De plus, Plank et Hirsch [84] ont pu montrer que ces modifications morphologiques ne se font que dans une très faible mesure sur les autres hydrates puisque les interactions sont bien plus faibles qu'avec l'ettringite. D'autre part, il a été suggéré [87] que l'adsorption des superplastifiants sur l'ettringite la stabilise contre sa conversion en AFm.



**Figure 1-21 : Micrographies MEB des produits d'hydratation de l'alite sans adjuvants (A) et en présence de polycarboxylate (B) et d'aminosulfonate (C). Les cristaux allongés sont l'ettringite, qui précipite avec différentes morphologies en fonction du superplastifiant utilisé, adapté de Shi et al. [113]**

Dans certains cas en présence de lignosulfonates, malgré un allongement de la période d'induction, il a pu être observé une accélération de la précipitation initiale d'ettringite [101,102,114], sans changement morphologique de ses cristaux [115].

### **II. 3. Conclusion sur les propriétés des suspensions cimentaires et l'utilisation de superplastifiant**

En conclusion, les propriétés rhéologiques des suspensions sont gouvernées par l'addition d'interactions interparticulaires attractives et répulsives. Celles-ci dépendent des propriétés de tous les constituants de la suspension, ces paramètres étant interdépendants les uns des autres et donc difficiles à quantifier (composition, taille et réactivité des particules de ciment, composition de la solution interstitielle...). L'utilisation de superplastifiants dans une pâte de ciment ajoute des interactions répulsives électrostatiques et/ou stériques, permettant une meilleure dispersion des particules et donc une meilleure ouvrabilité. De plus, les superplastifiants ont généralement un effet retardateur, lié à leur adsorption sur les particules qui crée une barrière de diffusion avec le liquide interstitiel, limitant la dissolution des phases anhydres ou les mécanismes de nucléation-croissance des hydrates. Dans le cas des ciments sulfoalumineux, la part la plus importante de la perte d'ouvrabilité semble être la précipitation d'ettringite. L'amélioration de la fluidité de la pâte doit donc se faire via deux effets : (i) une bonne dispersion des particules par le superplastifiant et (ii) une bonne capacité de retard du superplastifiant afin d'éviter la perte rapide d'ouvrabilité.

## Conclusion

Cette revue bibliographique a pu mettre en avant les facteurs internes et externes aux ciments BYF qui influent sur leur réactivité chimique et leurs propriétés rhéologiques. La réactivité au jeune âge et le maintien de la fluidité de la pâte sont fortement liés à la cinétique d'hydratation de la ye'elinite, elle-même dépendante de paramètres tels que la nature et la quantité de sulfate de calcium, le rapport e/c et la présence d'adjuvants (retardateurs, accélérateurs et superplastifiants).

Le lien entre la réactivité et la fluidité a été peu étudié, bien qu'il soit globalement constaté que le maintien d'ouvrabilité ne peut se faire qu'en retardant la précipitation massive d'ettringite. Notamment, l'utilisation de composés borés permet d'améliorer la fluidité des pâtes de ciment, et son mode d'action semble différer entre les CSA et les BYF. De plus, il a été montré que le retard d'hydratation au jeune âge permet une meilleure mise en place de la microstructure, ce qui impacte les propriétés du ciment à l'état durci. Cependant, seulement peu d'auteurs ont étudié les effets de ces additions sur les propriétés de la pâte à long terme.

Les propriétés à plus long terme sont globalement liées à réactivité de la bélite et à la porosité développée par le matériau. La réactivité après le premier jour dépend non seulement du polymorphe de la bélite, mais également de l'accessibilité de l'eau, elle-même liée à la microstructure formée en début d'hydratation, qui a peu été abordée dans la littérature.

Cette thèse s'inscrit donc dans un objectif de mieux comprendre les ciments sulfoalumineux bélitiques. Comme illustré par la Figure 0-1 dans l'introduction, il s'agira en premier lieu de faire le lien entre les propriétés des ciments anhydres et leur hydratation. D'autre part, il convient également de relier leurs propriétés à l'état frais (réactivité, fluidité) à celles qui en découlent à l'état durci (réactivité, résistances en compression jusqu'à 6 mois). Ces différents aspects seront abordés tout d'abord dans trois ciments issus de clinkers différents. Ils seront ensuite abordés dans ces trois ciments en présence d'adjuvants : deux plastifiants (un polycarboxylate et un lignosulfonate), puis un retardateur (borax).

# Chapitre 2 - Matériaux et méthodes

<b>CHAPITRE 2 - MATERIAUX ET METHODES.....</b>	<b>67</b>
<b>I. Matériaux.....</b>	<b>69</b>
I. 1. Présentation des matériaux de l'étude.....	69
I. 1. 1. Matériaux cimentaires.....	69
I. 1. 2. Adjuvants .....	70
I. 2. Méthodes de caractérisation des matériaux cimentaires anhydres .....	70
I. 2. 1. Dissolution sélective des phases aluminates et silicates .....	70
I. 2. 2. Minéralogie par diffractométrie des rayons X.....	71
I. 2. 2. 1 Acquisition et traitement des diffractogrammes.....	71
I. 2. 2. 2 Quantification des phases solides .....	71
I. 2. 3. Observations microscopiques et composition des clinkers par MEB, couplage à l'EDX sur sections polies de clinker .....	73
I. 2. 3. 1 Préparation d'échantillons pour l'observation des poudres.....	73
I. 2. 3. 2 Polissage des nodules de clinker .....	73
I. 2. 3. 3 Observations microscopiques et composition chimique des différentes phases du clinker.....	74
I. 2. 4. Distributions granulométriques.....	74
I. 2. 5. Mesures des surfaces spécifiques .....	75
I. 3. Hydratation des matériaux cimentaires .....	75
I. 3. 1. Préparation de pâtes de ciment.....	75
I. 3. 2. Arrêts d'hydratation.....	76
<b>II. Méthodes de caractérisation des pâtes au cours de l'hydratation .....</b>	<b>76</b>
II. 1. Suivi de la chaleur d'hydratation .....	76
II. 2. Suivi de la composition chimique et minéralogique.....	77
II. 2. 1. Diffractométrie des rayons X .....	78
II. 2. 1. 1 Mesure des diffractogrammes.....	78
II. 2. 1. 2 Analyse Rietveld des pâtes hydratées.....	78
II. 2. 2. Analyse thermogravimétrique .....	80
II. 3. Composition ionique de la solution interstitielle.....	81
II. 3. 1. Extraction du liquide interstitiel .....	81
II. 3. 2. Détermination de la composition ionique .....	81
II. 4. Mesure de la quantité d'adjuvant consommé par COT-mètre .....	82

## Chapitre 2

II. 5. Rhéologie .....	83
II. 5. 1. Mesure de la contrainte seuil d'écoulement.....	83
II. 5. 2. Suivi de viscosité au cours du temps .....	84
II. 6. Résistances en compression .....	85

# I. Matériaux

## I. 1. Présentation des matériaux de l'étude

### I. 1. 1. Matériaux cimentaires

Trois clinkers sulfoalumineux bélitiques (C1, C2 et C3) ont été étudiés dans le cadre de cette thèse. Ils ont été fournis par la société LafargeHolcim sous forme de nodules de quelques centimètres de diamètre afin de permettre une meilleure conservation. Les clinkers ont été broyés à l'échelle de laboratoire, à l'aide d'un broyeur à boulet par lot de 1 kg, puis tamisés manuellement au pinceau à 100  $\mu\text{m}$ , de manière à obtenir une surface spécifique Blaine autour de 3500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Du fait de la grande porosité des nodules de clinker BYF en comparaison avec le ciment Portland, aucun concassage préalable n'a été nécessaire. Une jarre de 5 L ainsi que des boulets en alumine dont l'assemblage est présenté Tableau 2-1 ont été utilisés dans un broyeur Faure équipements SA. Les clinkers C1, C2, et C3 ont respectivement été broyés 2h15, 2h30 et 1h30, permettant ainsi des surfaces spécifiques Blaine respectivement de 3800, 3300 et 3500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ils ont ensuite été mélangés à de l'anhydrite naturelle, fournie sous forme de poudre (également par la société LafargeHolcim). Le choix de la quantité d'anhydrite ajoutée aux clinkers sera présenté dans le Chapitre 3 partie I. 2.

Tableau 2-1 : Distribution en taille des boulets utilisés pour le broyage des clinkers

Diamètre des boulets (mm)	Nombre de boulets
18	150
25	40
32	20
40	5

### **I. 1. 2. Adjuvants**

Différents adjuvants ont été utilisés dans le cadre de cette thèse. Deux superplastifiants : un polycarboxylate MasterGlenium 201 fourni par la société BASF (extrait sec 19,5 %), ainsi qu'un lignosulfonate fourni par la société Borregaard (Norvège). Ce lignosulfonate sous forme de poudre (extrait sec 100 %) est issu d'un bois dur et n'a connu aucun traitement pour retirer les sucres, il en contient 14,8 %. Sa masse molaire est :  $M_w = 6400$  g/mol et  $M_n = 500$  g/mol. De plus, l'influence du borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , Panreac, 99.5%-103%) en tant que retardateur a été étudiée.

Tous ces adjuvants ont été préalablement dilués dans de l'eau déminéralisée pour en faire la solution de gâchage avant le mélange avec le ciment ; le dosage en ces adjuvants est exprimé en pourcentage massique d'extrait sec par rapport à la masse de ciment anhydre.

## **I. 2. Méthodes de caractérisation des matériaux cimentaires anhydres**

### **I. 2. 1. Dissolution sélective des phases aluminates et silicates**

Afin de pouvoir établir la composition minéralogique des clinkers en incluant les phases minoritaires, des dissolutions sélectives ont été réalisées sur ces clinkers. En effet, éliminer les phases majoritaires du clinker permet de simplifier les diffractogrammes et de réduire les recouvrements de pics, ce qui augmente l'intensité des pics de phases résiduelles, permettant ainsi de mieux les caractériser. Les phases aluminates (ye'elinite, ferrite) d'une part, ainsi que les phases silicates (bélite) d'autre part, ont été dissoutes.

Pour la dissolution sélective des phases aluminates, le protocole d'Alvarez-Pinazo et al. [24] a été suivi en divisant les quantités par deux. Tout d'abord, 4 g de potasse et 4 g de sucre ont été dissouts dans 30 mL d'eau déminéralisée, puis chauffés sous agitation magnétique à 95°C jusqu'à ce que la solution prenne une couleur jaunâtre. Ensuite, 2 g de clinker ont été agités dans cette solution pendant 15 min. Après cette étape où les aluminates se dissolvent, la suspension est filtrée sous vide (45  $\mu\text{m}$ ), la poudre est rincée

d'abord à l'eau déminéralisée de manière à retirer l'excès de sucre, puis à l'isopropanol et à l'éther pour retirer l'eau puis l'isopropanol. L'éther résiduel est évaporé sous hotte à température ambiante.

La dissolution sélective des phases silicates a été réalisée à l'aide du protocole recommandé par Stutzman et Leigh [116], qui permet d'obtenir une dissolution quantitative des phases silicates. Pour cela, 10 g d'acide salicylique ont été dissouts dans 150 mL de méthanol. 2,5 g de clinker sont mis sous agitation dans cette solution pendant 2 h, puis la suspension est filtrée sous vide (45  $\mu\text{m}$ ), et le résidu est rincé au méthanol puis à l'isopropanol et à l'éther. L'éther résiduel est évaporé sous hotte à température ambiante.

## I. 2. 2. Minéralogie par diffractométrie des rayons X

### I. 2. 2. 1 Acquisition et traitement des diffractogrammes

Les clinkers avant et après dissolutions sélectives ainsi que l'anhydrite ont été analysés sous forme de poudre par diffractométrie des rayons X (DRX) sur un Bruker AXS D8 Advanced. Les données ont été collectées entre 5 et 70° pendant  $\approx 1$  h (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54$  Å), l'échantillon étant mis sous rotation afin d'améliorer les statistiques d'orientation des cristallites.

### I. 2. 2. 2 Quantification des phases solides

Tableau 2-2 : Références et codes ICSD des phases quantifiées par analyse Rietveld

Phase	Code ICSD	Référence
Bélite $\beta$	245074	[117]
Ye'elinite orthorhombique	80361	[118]
Ye'elinite cubique	9560	[119]
Ferrite	98829	[120]
Gehlénite	66740	[121]
Pérovskite CT	62149	[122]
Gypse	151692	[123]
Anhydrite	380286	[124]
Strätlingite	69413	[125]
Ettringite	155395	[126]
Monosulfoaluminate	100138	[127]
Katoite	172076	[128]



Les phases cristallines ont été identifiées, puis quantifiées par affinement de Rietveld [129] à l'aide du logiciel X'pert HighScore Plus (PANalytical, version 2.2), le Tableau 2-2 renseigne les codes ICSD des phases qualifiées et/ou quantifiées. Par la méthode de Rietveld, différents paramètres sont affinés de manière à simuler un diffractogramme similaire au diffractogramme mesuré, notamment les paramètres de maille des cristaux, liés aux angles de diffraction. Un des paramètres affinés important pour la quantification d'une phase cristalline est son facteur d'échelle. Il est directement lié à l'intensité des pics de diffraction, et représente le nombre de mailles de cette phase qui diffractent. À partir de cette grandeur, la fraction massique de chaque phase parmi les phases cristallines peut être déterminée. Cependant, cette fraction massique ne tient pas compte des phases amorphes, ni des phases mal cristallisées ou de structures non déterminées. Un étalonnage externe est donc effectué de manière à tenir compte de l'ensemble des phases solides de l'échantillon.

La méthode de O'Connor [130], aussi appelée méthode du facteur G ou de PONKS, a permis de quantifier la part d'amorphe à l'aide d'un étalon externe de CaF<sub>2</sub>. Cette méthode se base sur le calcul de la fraction massique  $W_k$  de chaque phase cristalline  $k$  par l'équation 10.

$$W_k = \frac{1}{K} \cdot SF_k \cdot \rho_k \cdot V_k^2 \cdot \mu^* \quad \text{Équation 10}$$

avec  $K$  une constante qui dépend de l'appareil et des conditions de la mesure,  $SF_k$  le facteur d'échelle de la phase  $k$  considérée,  $\rho_k$  sa densité,  $V_k$  son volume de maille et  $\mu^*$  le coefficient d'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde considérée.

La constante  $K$  est déterminée aisément après analyse de l'étalon de CaF<sub>2</sub> (>= 98%, GPR Rectapur VWR) grâce à la connaissance de ses propriétés physiques ainsi que sa fraction massique en CaF<sub>2</sub> cristallin. Le volume et la densité des mailles sont déterminés par affinement de Rietveld. D'autre part, le coefficient d'absorption  $\mu^*$  de l'échantillon est déterminé par l'équation 11.

$$\mu^* = \sum_i x_i \mu_i^*$$

Équation 11

avec  $x_i$  la fraction massique de l'atome  $i$  et  $\mu_i^*$  le coefficient d'absorption massique de l'atome  $i$ .

Les atomes contenus dans l'échantillon ainsi que leurs fractions massiques sont connues grâce à la composition en oxydes déterminée préalablement par fluorescence X, et les coefficients  $\mu_i^*$  sont des données tabulées [131].

Ainsi, la fraction massique de chaque phase cristalline est déterminée par affinement de Rietveld, et grâce à la méthode du facteur G, elle tient également compte de la quantité de solide amorphe ou de solide cristallin non quantifié (ACn). Cette quantité est déterminée aisément car elle correspond à la fraction massique qui n'a pas été quantifiée : en plus des phases amorphes, elle contient donc les phases non affinées.

### **I. 2. 3. Observations microscopiques et composition des clinkers par MEB, couplage à l'EDX sur sections polies de clinker**

Au vu de la nouveauté de la famille de clinker, des observations du clinker sous différentes formes paraissent intéressantes. Il a donc été observé sous forme de poudre et sous forme de nodule non broyé, après polissage.

#### **I. 2. 3. 1 Préparation d'échantillons pour l'observation des poudres**

Les clinkers broyés ainsi que l'anhydrite naturelle ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB). Pour cela, un scotch carbone conducteur autocollant est apposé sur un plot en inox, puis une spatule de poudre est déposée à sa surface. L'excédent de poudre est ensuite retiré à l'aide d'air comprimé, laissant une fine couche d'échantillon pour faciliter l'observation.

#### **I. 2. 3. 2 Polissage des nodules de clinker**

Afin de sélectionner des nodules de clinker représentatifs, des nodules ont été sciés en deux à l'aide d'une scie fine diamantée, puis analysés par DRX. Les nodules de clinker présentant un diffractogramme relativement similaire à celui de la poudre associée ont

été imprégnés sous vide dans de la résine époxy (Geofix de la marque Escil), puis polis. Le polissage est effectué avec une polisseuse semi-automatique Geopol à 50 rpm en utilisant de l'isopropanol comme liquide de refroidissement afin d'éviter l'hydratation du clinker. Le polissage est fait à l'aide de disques abrasifs de différents grades, du plus grossier au plus fin, puis terminé par une finition avec un spray diamanté. Les différents grades de papiers utilisés pendant 3 min chacun sont : P600, P1000, P2400, P4000. Puis les tailles de particules contenues dans le spray diamanté utilisé pendant 2 fois 5 min sont : 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , et 0.1  $\mu\text{m}$ . Entre chaque changement de grade, les échantillons sont nettoyés dans un bain d'isopropanol sous ultra-sons pendant 2 à 6 minutes. Les échantillons ainsi polis ont été métallisés en y ajoutant une couche de carbone de 20 nm.

### **I. 2. 3. 3 Observations microscopiques et composition chimique des différentes phases du clinker**

Les trois clinkers ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Quanta 200 FEG (FEI). Le MEB utilisé est équipé d'une sonde spectroscopique par énergie dispersive de rayons X (EDX) X-MAX N avec une fenêtre de 80 mm<sup>2</sup> (Oxford Instrument). Cette sonde permet la détermination de la composition chimique à la surface de l'échantillon. Elle permet donc non seulement d'identifier les différentes phases qui composent le clinker, mais également de quantifier la stœchiométrie des différents oxydes contenus par les phases. En effet, la clinkérisation ne mène pas nécessairement à la synthèse de phases cristallines « pures » mais plus souvent à la formation de solutions solides, particulièrement pour les phases aluminates [54,132], où l'aluminium peut notamment être substitué par du fer. En ciblant les différentes phases principales (bélite, ye'elinite, ferrite), leur composition exacte a pu être déterminée. La représentativité des résultats est assurée en les moyennant sur 20 à 25 zones de taille entre 0,1  $\mu\text{m}^2$  à 0,9  $\mu\text{m}^2$ .

### **I. 2. 4. Distributions granulométriques**

La distribution en taille des particules a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser LS 13320 (Beckman Coulter), en utilisant de l'isopropanol comme fluide porteur (indice de 1,377). Cette mesure est basée sur la diffraction de la lumière ; sur la base de la théorie de Fraunhofer, la distribution en taille des particules est obtenue à partir des intensités

diffractées et les angles de diffraction, pour des particules de taille supérieure à quelques micromètres. Afin de quantifier les petites particules, l'appareil mesure également la diffusion différentielle d'intensité de polarisation (PIDS), cette mesure est basée sur la théorie de Mie qui considère la diffusion préférentielle des plus petites particules dans certaines directions.

Le modèle optique utilisé pour les trois clinkers est celui fourni par le constructeur pour les ciments Portland :  $1,73 + i 0,1$ . Rien ne prouve que ce modèle est adapté aux ciments BYF de cette étude, cependant l'erreur de mesure induite par ce modèle est considérée équivalente pour les trois ciments.

### **I. 2. 5. Mesures des surfaces spécifiques**

La surface spécifique est la surface totale développée à la surface des grains. Elle a été mesurée respectivement par la méthode de Blaine (SSB) et par physisorption d'azote (théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)).

La mesure de SSB est très courante dans l'industrie du ciment, et a été effectuée selon la norme EN 196-6. Cette grandeur est liée à la perméabilité à l'air d'un lit de ciment, la surface mesurée est donc une surface liée à l'arrangement et l'empilement des grains.

Pour la seconde mesure, l'échantillon est dégazé sous vide pendant 24 à 48 h à 40°C, puis, à l'aide d'un Tristar II, une partie de l'isotherme de sorption d'azote est tracée, avec 12 points dans l'intervalle de validité de la théorie BET (entre 0,05 et 0,35 en pression relative d'azote). La surface spécifique BET correspond à la surface du matériau que recouvre une monocouche d'azote, elle intègre donc les rugosités et porosités ouvertes présentes sur les grains de matériaux cimentaires.

## **I. 3. Hydratation des matériaux cimentaires**

### **I. 3. 1. Préparation de pâtes de ciment**

La solution de gâchage est préparée en dissolvant la quantité adéquate d'adjuvant dans de l'eau déminéralisée. Les pâtes de ciment contiennent toutes un rapport eau/ciment (e/c) de 0,4. Notons que, comme discuté dans le Chapitre 1 partie I. 3. 2, un tel rapport

e/c est assez faible pour des ciments sulfoalumineux, et pourra limiter l'hydratation à plus long terme.

Les pâtes ont été préparées en versant le ciment dans la solution de gâchage sous agitation à 500 rpm pendant une minute, puis pendant une minute supplémentaire à 1000 rpm avec un bloc d'agitation Stuart SS30. Pour toutes les analyses qui suivent cette préparation d'échantillon, le temps  $t = 0$  considéré est le temps  $t$  auquel le ciment est mis en contact avec la solution de gâchage.

Les échantillons sont conservés, le premier jour dans une humidité relative de  $86 \pm 3 \%$ , puis immergés dans une faible quantité d'eau du robinet.

Pour la mesure de la contrainte seuil et l'extraction du liquide interstitiel, 5 min avant l'échéance voulue, la pâte est agitée à 1000 rpm puis 2000 rpm pendant 10 s de manière à lui donner plus de fluidité.

### **I. 3. 2. Arrêts d'hydratation**

Certaines analyses nécessitent que l'hydratation de l'échantillon soit arrêtée ; ces arrêts d'hydratation ont été effectués par la méthode dite d'échange de solvant, où l'eau libre (i.e. qui n'a pas encore réagi pour former des hydrates) est remplacée par un solvant, qui est ensuite éliminé par évaporation. Pour cela, quelques grammes de pâte (à l'état frais, ou broyés à l'aide d'un mortier en agate lorsque la pâte a durci) sont mélangés avec plus de 5 fois leur volume en isopropanol pendant 5 min. Les échantillons sont ensuite centrifugés 5 min à 10 000 rpm, l'isopropanol est enlevé puis la poudre est séchée avec de l'éther, qui s'évapore rapidement à température ambiante.

## **II. Méthodes de caractérisation des pâtes au cours de l'hydratation**

### **II. 1. Suivi de la chaleur d'hydratation**

Les réactions d'hydratation du ciment (dissolution, précipitation) sont globalement exothermiques. La mesure de la puissance thermique dégagée par le ciment au cours de

son hydratation est donc pertinente pour évaluer sa réactivité. Des pics caractéristiques de réactions sont observables, cependant afin d'établir quelles réactions d'hydratation sont liées aux pics observés, un suivi des phases par DRX in situ a également été réalisé pour certaines pâtes comme cela est décrit dans la partie II. 2. 1. 1.

Cette mesure a été réalisée au jeune âge, pendant les 24 premières heures d'hydratation durant lesquelles la réactivité est la plus importante. Le flux de chaleur différentiel est mesuré par rapport à une référence : de l'eau déminéralisée, dont la quantité est calculée de manière à équilibrer la capacité calorifique entre les deux puits. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un microcalorimètre isotherme TAM Air (TA instrument) à 25°C.

Les mesures ont été réalisées en ex-situ : la pâte est introduite dans le calorimètre après un malaxage externe. Cela ne permet pas la mesure de la puissance thermique au cours des premiers instants de l'hydratation, durant lesquelles les premiers anhydres s'hydratent. De plus, expérimentalement, cette mesure nécessite d'ouvrir le calorimètre : le signal est perturbé, la première heure de mesure n'est donc pas prise en compte.

Pour ces mesures,  $5 \pm 0.05$  g de pâte sont versés dans une ampoule en verre, qui est introduite dans le calorimètre au cours des 5 premières minutes de l'hydratation. L'acquisition permet de tracer la puissance thermique ainsi que la chaleur cumulée dégagée par l'échantillon au cours du temps. Ces mesures sont normalisées par rapport à la masse de ciment anhydre ; aussi l'échelle de temps est recalée de manière à ce que le temps  $t = 0$  corresponde au contact entre le ciment et l'eau plutôt qu'à l'introduction de l'ampoule dans l'appareil.

## **II. 2. Suivi de la composition chimique et minéralogique**

L'évolution de la composition chimique et minéralogique est une donnée importante pour l'étude de la réactivité d'un ciment. Deux méthodes complémentaires permettent d'accéder à la composition du ciment : l'analyse thermogravimétrique permet de caractériser les hydrates, et la diffractométrie des rayons X permet de caractériser les composés cristallins.

## II. 2. 1. Diffractométrie des rayons X

### II. 2. 1. 1 Mesure des diffractogrammes

Pour chaque échéance après durcissement, l'échantillon de ciment est tranché à l'aide d'une scie diamantée. De l'isopropanol est utilisé lors de ce sciage de manière non seulement à faire office de fluide caloporteur, mais aussi à arrêter l'hydratation en surface de la tranche de pâte de ciment. Ainsi, l'isopropanol ne reste en contact que très promptement avec l'échantillon, ce qui limite la dissolution des hydrates dans ce solvant ou tout autre dégradation du matériau. La tranche ainsi obtenue est immédiatement analysée par DRX [133] afin de limiter les risques de carbonatation de l'échantillon. La méthode de mesure DRX est la même que celle de l'analyse des poudres (décrite dans la partie I. 2. 2. 1).

D'autre part, un suivi d'hydratation à très court terme (0 à quelques heures d'hydratation) a été réalisé à l'aide d'analyse DRX dite *in situ*. Cela consiste à enregistrer des diffractogrammes réguliers de la pâte au cours de l'hydratation du ciment. Pour cela, après le malaxage (protocole décrit dans la partie I. 3. 1), la pâte est immédiatement versée dans un porte échantillon de DRX, puis mise à niveau en raclant à l'aide d'une lame. L'échantillon est recouvert d'un film de Kapton (polyimide) afin d'éviter l'évaporation de l'eau, ce matériau est utilisé car il a une bonne transparence aux rayons X. La mesure de diffractogrammes est réalisée toutes les 17,5 min pendant les premières heures de l'hydratation, entre 5° et 50°. Les échantillons n'ont pu être mis en rotation durant cette mesure ; en effet, dans le cas de pâtes en cours d'hydratation, la rotation a causé une centrifugation de la solution interstitielle pour certains échantillons.

### II. 2. 1. 2 Analyse Rietveld des pâtes hydratées

La méthode de quantification par analyse Rietveld est la même que pour les ciments anhydres, comme décrit dans la partie I. 2. 2. 2. Dans le cadre des pâtes de ciment hydratées cependant, les affinements de Rietveld n'ont pu aboutir à des résultats quantitatifs fiables.

En effet, la largeur des pics des phases AFm (strätlingite, monosulfoaluminates de différentes natures) sont larges et présentent parfois des orientations préférentielles importantes. À titre d'exemple, la Figure 2-1 montre une partie du diffractogramme du

ciment 1 hydraté pendant 28 jours. On y remarque autour de  $10^\circ$  un pic très large, montrant un mélange de phases et/ou une cristallinité limitée. Cette phase a été affinée en simulant différentes formes de kuzélite, en modifiant les paramètres de maille, ainsi qu'avec des valeurs difficilement exploitables d'orientations préférentielles et de paramètres de profile, menant à une quantification questionnable car peu rigoureuse. Toutefois, travailler de cette manière a permis d'identifier l'ensemble des pics en tenant compte de leurs recouvrements. Le monosulfoaluminate a été pris à titre d'exemple, mais des orientations préférentielles ont particulièrement été observées pour l'anhydrite, et dans une moindre mesure pour la strätlingite, qui montre également des largeurs de pic importantes (à  $7^\circ$  notamment). D'autre part, l'hydroxyde d'aluminium est fortement suspecté de former un pic très large autour de  $20^\circ$ , confirmant sa faible cristallinité dans les ciments BYF, mais rendant également difficile de déterminer la ligne de base dans cette zone, ce qui détériore la qualité de l'affinement pour les phases qui y diffractent.

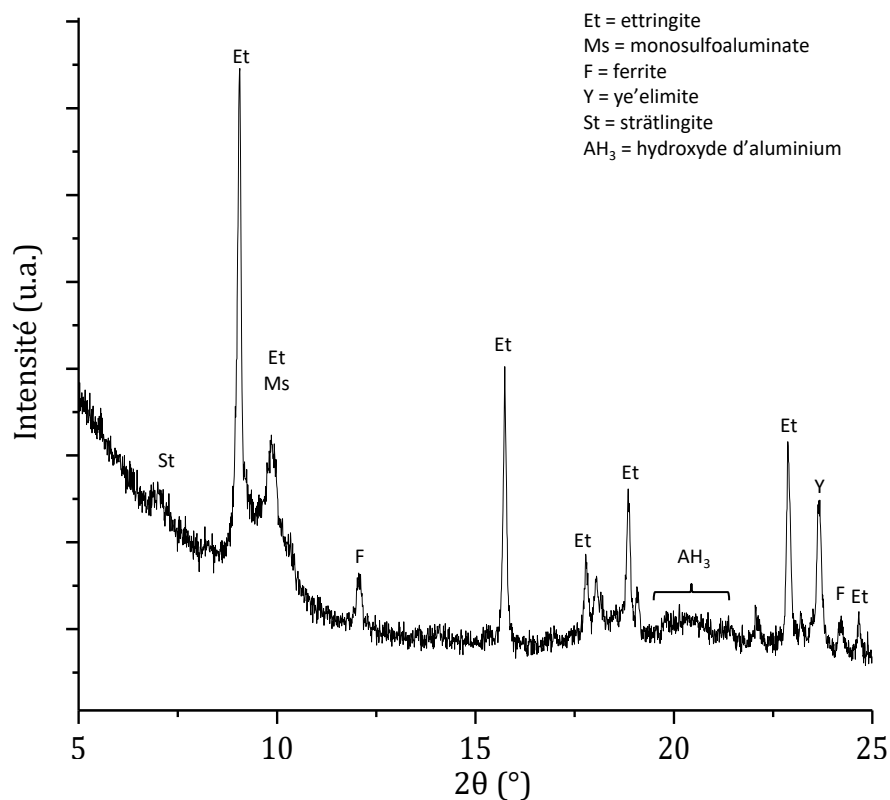


Figure 2-1 : Diffractogramme ( $\text{CuK}\alpha$ ) du ciment C1 hydraté à  $e/c=0.4$  pendant 28 jours



Les diffractogrammes de ciments hydratés ont donc été interprétés de manière qualitative, en s'appuyant sur des quantifications de Rietveld (de manière à confirmer que l'interprétation qualitative n'omet pas des phases grâce aux intensités affinées lors des recouvrements de pics). Toutefois, nous avons préféré ne pas montrer les quantifications en raison de l'incertitudes sur celles-ci.

D'autre part, les diffractogrammes obtenus par DRX *in situ* manquent grandement de résolution à cause du temps d'analyse limité ainsi que de la perturbation de la ligne de base liée au film de Kapton et probablement à la grande quantité d'eau libre présente dans l'échantillon. De ce fait, la quantification de l'amorphe n'a pu être faite par la méthode du facteur G. On eût pu imaginer de la déterminer par un étalonnage interne, mais cette méthode rajoute une poudre (inerte chimiquement) dans le milieu réactionnel, ce qui pourrait avoir comme conséquence de rajouter des sites de nucléation et donc une modification de la cinétique d'hydratation. Ainsi, le choix a été fait de ne pas quantifier la part d'amorphe lors de ces essais. D'autre part, au sein d'un même échantillon, les cristaux restent orientés de la même manière quel que soit le temps d'hydratation, les analyses Rietveld pourront donc être interprétées de manière semi-quantitative, en considérant l'évolution de la quantité des phases.

### **II. 2. 2. Analyse thermogravimétrique**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste en la mesure de l'évolution de la masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une température contrôlée. Dans le cas des matériaux cimentaires hydratés, elle est intéressante puisque les hydrates formés perdent leurs molécules d'eau à une température spécifique à l'hydrate considéré. Par exemple, l'ettringite se décompose entre 50 et 100°C, alors que l'hydroxyde d'aluminium se déshydrate autour de 230°C [134]. La perte de molécules de CO<sub>2</sub> par les hydrates carbonatés est également observée, mais à des températures plus élevées ( $\geq 600^\circ\text{C}$ ).

Les échantillons de pâtes mis sous forme de poudre et dont l'hydratation a été stoppée sont d'abord soumis à un isotherme à 30°C pendant 5 min afin de stabiliser la masse et la température. Ensuite, la température est élevée de 10°C/min jusqu'à 950°C. Les mesures ont été réalisées sous un flux d'argon (80 mL/min) à l'aide d'une ATG 449 F5 Jupiter (Netszch).

## II. 3. Composition ionique de la solution interstitielle

Les réactions d'hydratation du ciment consistent en la dissolution des phases anhydres, puis la précipitation des phases hydratées. Entre ces deux phénomènes, les espèces sont donc toutes sous formes d'ions dans la solution interstitielle. La quantification de ces ions dans la solution interstitielle d'un ciment est également une étape permettant d'expliquer sa réactivité. Pour cela, le liquide interstitiel est extrait du ciment, puis le pH et la conductivité sont mesurés. De plus, les ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$  sont quantifiés par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP, marque Horiba), et les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sont quantifiés par dosage conductimétrique.

### II. 3. 1. Extraction du liquide interstitiel

La solution interstitielle est extraite par centrifugation de la pâte pendant 5 min à 10 000 rpm à l'aide d'une centrifugeuse Rotina 2000, puis le surnageant est filtré grâce à un filtre-seringue de 0,45  $\mu\text{m}$ . Le liquide interstitiel ainsi obtenu étant sursaturé, il est immédiatement dilué à l'eau milli-Q, puis éventuellement acidifié à l'aide d'acide nitrique<sup>2</sup> de manière à éviter la précipitation d'hydrates, assurant ainsi une longue conservation.

### II. 3. 2. Détermination de la composition ionique

Avant dilution du liquide interstitiel, le pH est mesuré à l'aide d'un pHmètre 7110 (Inolab), et sa conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre 4510 (Jenway).

Les éléments Al, Fe, Si, Ca, K et Na contenus dans les solutions acidifiées (le pH est réglé à 2 à l'aide d'une solution concentrée de  $\text{HNO}_3$ ) sont quantifiés par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP). La mesure consiste en premier lieu en l'ionisation sous forme de plasma des éléments contenus en solution, puis la désexcitation spontanée de ces ions conduit à l'émission de rayonnement dont la longueur d'onde est spécifique à chaque élément. L'intensité du rayonnement émis à ces longueurs d'onde spécifiques permet la quantification de l'élément considéré grâce à un étalonnage externe qui est

---

<sup>2</sup> L'acidification de la solution interstitielle à l'acide chlorhydrique concentré a mené à la précipitation d'un solide qui, après séchage, est globalement amorphe aux rayons X.

## Chapitre 2

réalisé à l'aide de trois solutions (5, 50 et 100 mg/L) contenant l'ensemble des ions d'analyse de manière à limiter les effets de matrice.

Les ions  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la solution interstitielle (extraite selon II. 3. 1) non acidifiée et très fortement diluée ( $\approx 2$  à 4 mL de solution dans 50 mL d'eau) à l'eau milli-Q ont été quantifiés par dosage conductimétrique à l'aide d'un titrateur automatique Titroline 7800 (SI Analytics). Pour cela, une solution de nitrate de baryum (0,015 ou 0,03 mol/L selon la quantité de solution interstitielle extraite) est ajoutée progressivement à la solution. Tant qu'il reste des ions sulfate dans le milieu, ils réagissent avec le nitrate de baryum pour former du sulfate de baryum insoluble, provoquant une diminution de la conductivité de la solution. Lorsque les ions sulfate sont totalement consommés, l'ajout de la solution de baryum rajoute des ions en solution, ce qui fait augmenter sa conductivité. En pratique, la formation de sulfate de baryum est assez lente, l'appareil est donc réglé pour prendre la conductivité avec un pas de 0,5 mL après un temps d'attente de 8,3 min. La conductivité en fonction du volume de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ajouté est donc tracée ; le volume équivalent détecté au changement de pente permet de remonter aisément à la quantité de sulfates en solution.

### **II. 4. Mesure de la quantité d'adjuvant consommé par COT-mètre**

La quantité d'adjuvant consommée par particules est déterminée par une méthode indirecte par laquelle on mesure la quantité d'adjuvant qui reste dans la solution interstitielle. Celle-ci est soustraite à la quantité totale d'adjuvant introduite dans le ciment, ce qui détermine la quantité d'adjuvant consommé.

L'analyse élémentaire du carbone est réalisée dans la solution interstitielle (extraite et diluée selon le protocole exposé dans la partie II. 3. 1) à l'aide d'un COT-mètre vario TOC cube (Elementar). Le carbone total de l'échantillon est mesuré de la manière suivante : l'échantillon est mélangé à de l'air, puis ce mélange est soumis à une oxydation catalytique à 680°C, permettant la conversion de la totalité du carbone contenu dans l'échantillon sous forme de  $\text{CO}_2$ . Le  $\text{CO}_2$  ainsi formé est refroidi, séché, purifié, puis quantifié par spectroscopie infrarouge (IR). Pour relier l'aire mesurée en IR (correspondant au carbone total) à la quantité d'adjuvant en solution, un étalonnage

avec l'adjuvant dosé est réalisé lors de chaque analyse. L'aire d'IR d'un échantillon ne contenant pas d'adjuvant est soustraite à toutes les mesures. Chaque mesure est faite 4 fois de manière à ce que l'aire mesurée soit moyennée sur au moins 3 points répétables.

## II. 5. Rhéologie

### II. 5. 1. Mesure de la contrainte seuil d'écoulement

La contrainte seuil d'une suspension est la contrainte qu'il faut lui appliquer pour qu'elle s'écoule. Elle est liée à l'énergie qu'il faut fournir à la suspension pour casser le réseau de particules formé lorsque le matériau est au repos. Dans le cadre de cette thèse, nous avons considéré la contrainte seuil dynamique, c'est-à-dire la contrainte pour laquelle l'écoulement s'arrête suite à un cisaillement dégressif (restructuration du réseau). La mesure est réalisée à l'aide un rhéomètre AR 2000ex (TA Instruments), équipé d'une géométrie plan/plan afin de limiter la quantité de matériau cimentaire utilisée. Du papier abrasif est collé sur la géométrie de manière à entrainer correctement la suspension et éviter les phénomènes de glissement [135,136]. Un pré-cisaillement de 80 s à  $100 \text{ s}^{-1}$  est appliqué à la pâte de ciment hydratée depuis 10 ou 40 min, puis une rampe de diminution de la vitesse de cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$  à  $0.1 \text{ s}^{-1}$ . Puisque le ciment est un matériau évolutif, l'obtention d'un état d'équilibre pour chaque vitesse de cisaillement appliquée est complexe ; les contraintes sont donc mesurées sur des paliers d'un même temps d'équilibre de 20 s. La contrainte seuil dynamique est ensuite déterminée par interpolation à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley.

Un exemple de rhéogramme obtenu de cette manière est montré sur la Figure 2-2. La contrainte augmente avec la vitesse de cisaillement, montrant le comportement rhéofluidifiant du matériau cimentaire. Pour les hautes vitesses (ici,  $\geq 1 \text{ s}^{-1}$ ), les résultats expérimentaux sont en accord avec le modèle de Herschel-Bulkley, ce qui permet de déterminer une contrainte seuil d'écoulement par extrapolation de ces valeurs aux faibles vitesses. Cependant, pour les plus faibles vitesses de cisaillement (ici,  $< 1 \text{ s}^{-1}$ ), on remarque une remontée de la contrainte. La mesure se fait dans l'ordre décroissant des vitesses, et la mesure pour chaque vitesse dure quelques secondes. Or la pâte de ciment

est un matériau évolutif, il se structure au cours du temps par différents mécanismes, et notamment ceux présentés dans le Chapitre 1 partie II : la thixotropie, la précipitation d'hydrates etc. Cette remontée de la contrainte est donc attribuée à la structuration de la pâte, et le modèle d'Herschel-Bulkley n'est appliqué que dans l'ordre de vitesse où cette structuration n'apparaît pas.

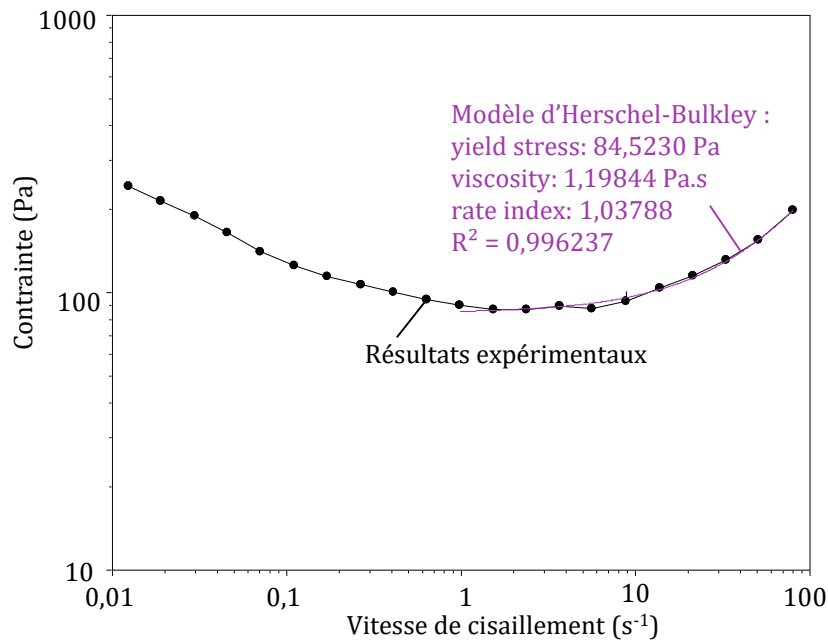


Figure 2-2 : Exemple de rhéogramme obtenu sur les ciments

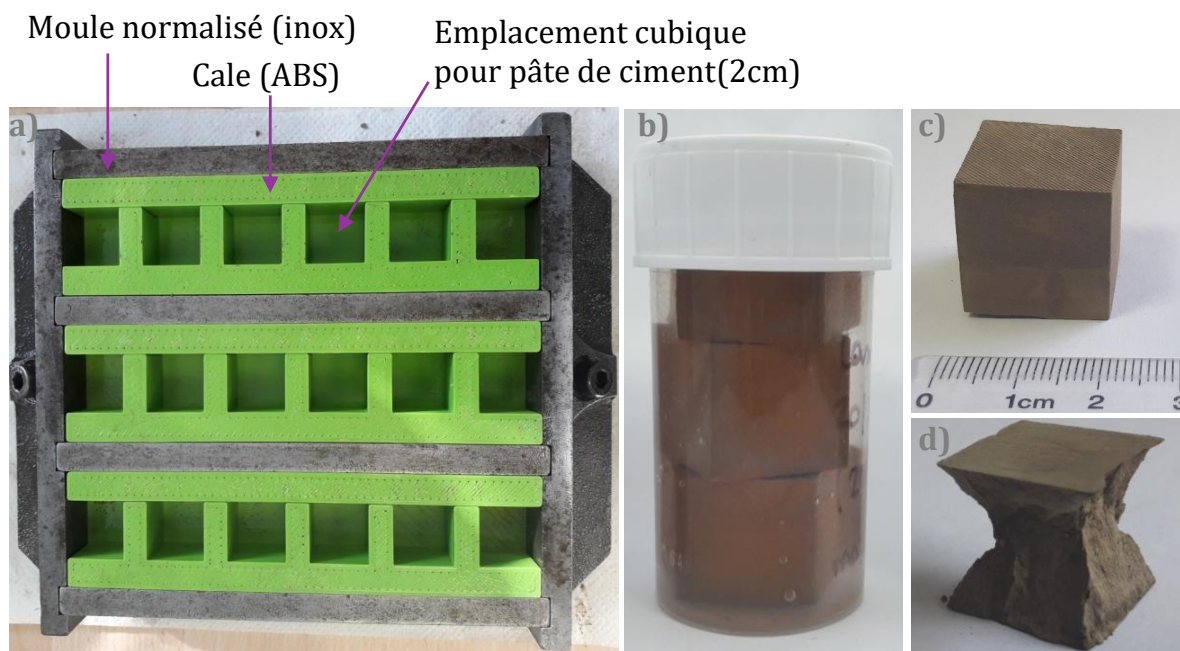
## II. 5. 2. Suivi de viscosité au cours du temps

La viscosité d'une pâte de ciment correspond à la vitesse à laquelle celle-ci peut s'écouler [78]. Afin d'aborder les évolutions méso-structurelles de la pâte au cours du temps, un protocole de suivi de viscosité au cours du temps a été mis en place. Pour ces mesures, un rhéomètre AR 2000ex (TA Instruments) équipé d'une géométrie vane a été utilisé. Directement après le malaxage de la pâte préparée selon le protocole décrit dans la partie I. 3. 1, elle est versée dans le rhéomètre, puis couverte par un piège à solvant de manière à limiter l'évaporation de l'eau. Un pré-cisaillement à  $100 \text{ s}^{-1}$  est appliqué durant 30 s, puis la vitesse de cisaillement reste constante et modérée ( $20 \text{ s}^{-1}$ ) [137]. Une telle vitesse a été choisie de manière à être assez faible pour ne pas trop perturber le système. Ce palier est appliqué durant 1 heure à quelques heures selon le temps de durcissement de la pâte. L'échelle de temps est recalée de manière à ce que le temps

$t = 0$  corresponde au contact entre le ciment et l'eau plutôt qu'à l'introduction de la pâte dans l'appareil.

## II. 6. Résistances en compression

Afin de limiter la quantité de matériaux cimentaires utilisés pour ces essais, les résistances en compression ont été mesurées sur des échantillons de pâte de ciment sous forme de cubes de 2 cm d'arête. À cet effet, des cales en acrylonitrile butadiène styrène (ABS) ont été mises dans des moules normalisés en inox pour éprouvettes 4 x 4 x 16 cm, comme le montre la Figure 2-3a. Les cales en ABS sont issues de l'impression 3D par dépôt de fil en fusion (FDM).



**Figure 2-3 : Confection d'échantillons destinés à la mesure des résistances en compression : a) moule utilisé, b) conservation des échantillons c) échantillon avant mesure et d) échantillon après mesure**

120 g de pâte de ciment sont préparés selon le protocole présenté partie I. 3. 1, puis la pâte est coulée de manière à remplir la moitié de l'espace. Elle est ensuite répartie de manière homogène en la martelant délicatement à l'aide d'une fine spatule, de manière à faire remonter les bulles d'air lorsqu'il y en a. Cette opération est répétée après le remplissage du moule, puis l'excédent de pâte est retiré en raclant de manière à égaliser

## Chapitre 2

la surface de l'échantillon à celle du moule. Les échantillons sont stockés le premier jour à 84 % d'humidité relative (utilisation d'une solution saturée en sulfate d'ammonium), puis à 24 heures d'hydratation, ils sont placés dans un faible volume d'eau (échantillons recouverts), comme le montre la Figure 2-3b.

Les échantillons sont vieillis pendant 1 jour, 7 jours, 28 jours, et parfois 90 jours et 6 mois avant la mesure. La contrainte en compression à rupture est faite via une sollicitation en asservissement en force (contrainte de 0.1 MPa/s), à l'aide d'une presse MTS Criterion C45. Chaque mesure est répliquée au moins 3 fois afin de calculer l'écart-type standard.

# Chapitre 3 - Caractérisation et hydratation des matériaux cimentaires

<b>CHAPITRE 3 - CARACTERISATION ET HYDRATATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES.....</b>	<b>87</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>88</b>
<b>I. Caractérisation des matériaux cimentaires .....</b>	<b>88</b>
I. 1. Caractérisation des clinkers et du sulfate de calcium.....	88
I. 1. 1. Composition chimique et minéralogique .....	88
I. 1. 1. 1 Observation des sections polies.....	88
I. 1. 1. 2 Composition chimique et minéralogique .....	91
I. 1. 2. Caractéristiques granulaires.....	94
I. 2. Dosage en sulfate de calcium.....	98
I. 2. 1. Effet de l'anhydrite sur l'hydratation au premier jour.....	98
I. 2. 2. Cas particulier du ciment 3 : réactivité de la bélite et de la ferrite dès le premier jour .....	100
I. 2. 3. Effet à 28 jours et choix de la quantité d'anhydrite.....	104
I. 3. Composition des ciments.....	106
<b>II. Hydratation des ciments.....</b>	<b>107</b>
II. 1. Hydratation des ciments au jeune âge .....	107
II. 1. 1. Composition et dégagements thermiques.....	107
II. 1. 2. Solution interstitielle .....	113
II. 1. 3. Conclusions sur l'hydratation à court terme .....	115
II. 2. Hydratation des ciments à plus long terme .....	116
II. 2. 1. Hydratation du ciment 1 .....	117
II. 2. 2. Hydratation du ciment 2 .....	122
II. 2. 3. Hydratation du ciment 3 .....	125
II. 2. 4. Effet de la composition du ciment sur son hydratation à long terme et lien avec les propriétés mécaniques.....	130
<b>Conclusion.....</b>	<b>132</b>



## **Introduction**

Dans cette partie, les matériaux cimentaires ont été caractérisés à plusieurs échelles. D'abord, les trois clinkers (notés C1, C2 et C3) et l'anhydrite tels que reçus ainsi que leurs caractéristiques granulaires directement après broyage au laboratoire ont été caractérisés. Ensuite, un dosage en anhydrite a été déterminé et ajouté pour chaque clinker, donnant lieu aux ciments 1, 2 et 3. Enfin, on s'est intéressé à l'hydratation de ces trois ciments et à leurs produits d'hydratation à court terme (premières heures d'hydratation) et à plus long terme (quelques jours à quelques mois d'hydratation). Afin de ne pas inclure une multitude de paramètres d'études, l'hydratation de tous les systèmes se fait pour un rapport eau sur ciment de 0,4 pour tous les systèmes étudiés.

## **I. Caractérisation des matériaux cimentaires**

### **I. 1. Caractérisation des clinkers et du sulfate de calcium**

#### **I. 1. 1. Composition chimique et minéralogique**

##### **I. 1. 1. 1 Observation des sections polies**

Les micrographies MEB des sections polies des nodules de clinkers C1, C2 et C3 sont présentées par la Figure 3-1. Les trois clinkers présentent une structure poreuse (ouverte et fermée), cependant la répartition des différentes phases au sein du clinker semble différente.

En effet, le clinker C1 présente des grandes zones de ye'elinite, avec quelques incrustations de ferrite et de bélite, les incrustations de bélite étant les plus petites. De plus, aucune réelle zone de bélite de plus de quelques micromètres n'a été identifiée, ce qui montre que lors de la clinkérisation, le silicium a totalement été rejeté par les autres phases en formant des petites zones où la bélite a pu cristalliser. De ce fait, il était difficile de sélectionner des zones de bélite du clinker C1 pour les mesures EDX ; toutes les zones contenaient de l'aluminium, ces mesures ont donc été réalisées sur la poudre issue de la dissolution des aluminates.

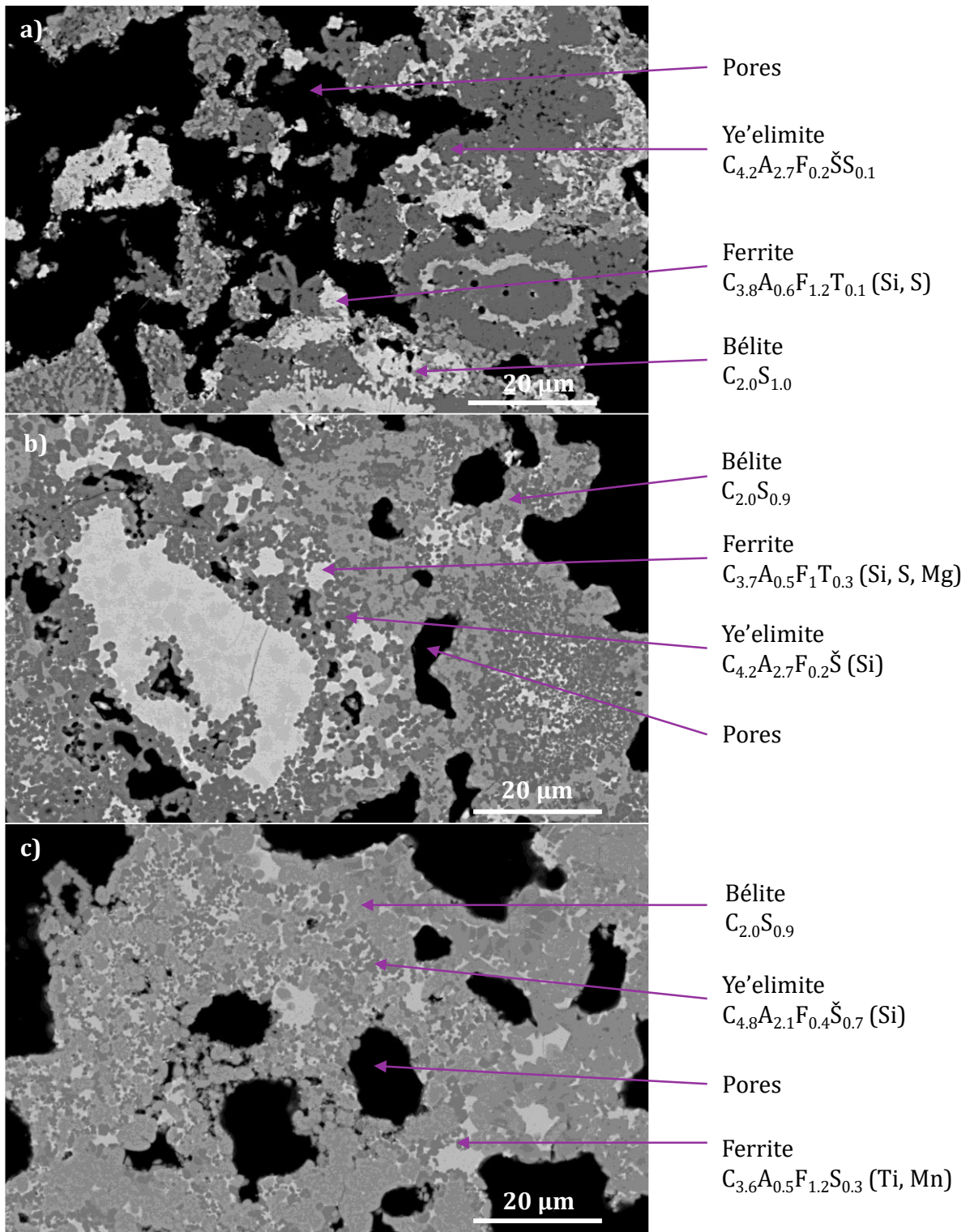


Figure 3-1 : Micrographies MEB/BSE de sections polies des nodules des clinkers C1 (a), C2 (b) et C3 (c), avec la composition en oxydes des principales phases (mesurées par EDX sur 20 à 25 zones, entre parenthèses : traces). Les différentes phases ressortent en différents niveaux de gris comme précisé sur la légende, la résine qui comble les porosités ressort en noire

D'autre part, des zones contenant majoritairement de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été détectées au milieu de zones de ye'elimite, comme montré par la Figure 3-2. Bullerjahn [32] a observé des zones similaires qui lui ont permis de confirmer les étapes de clinkerisation de la ye'elimite. Les cristaux allongés visibles autour de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , contiennent de très faibles quantités de calcium, montrant qu'au cours de la clinkerisation, le calcium rentre d'abord dans la structure de l'aluminium (dans notre cas il semblerait qu'il y ait également du fer), puis les sulfates s'ajoutent à la structure de cet ensemble pour former la ye'elimite.

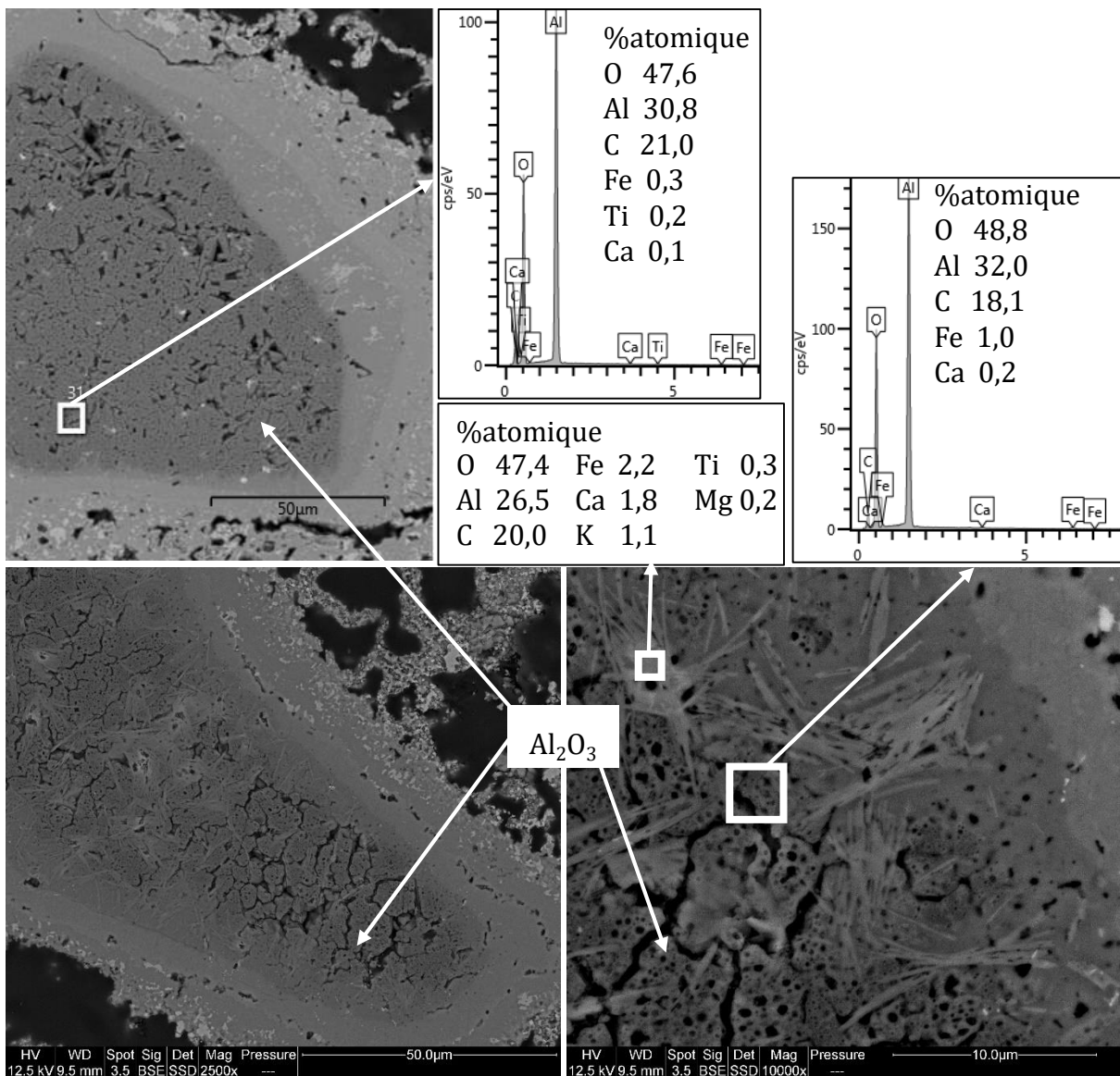


Figure 3-2 : Micrographies sur section polie de C1 de parties amorphes contenant une grande quantité d'aluminium avec spectres issus de l'EDX

Le clinker C2 (Figure 3-1b) semble contenir de grandes zones de bélite et les zones contenant de ye'elinite paraissent localisées seulement dans les plus petites zones où se forme la ferrite. Quant au clinker C3 (Figure 3-1c), il semble présenter des zones de bélite plus petites que le clinker C2, et des zones de ye'elinite semblables.

La composition en oxyde de chacune des phases est également présentée dans la Figure 3-1. La bélite des clinkers C2 et C3 est légèrement déficitaire en  $\text{SiO}_2$ , alors que celle du clinker C1 est stœchiométrique. La ye'elinite formée contient plus de calcium que prévu par la stœchiométrie, et une partie de l'aluminium est substituée par du fer. Il est étonnant de voir quelques traces de silicium dans cette phase. L'excès de calcium et la présence de silicium peuvent être expliqués par la présence de bélite dans la poire d'interaction de plusieurs zones étudiées ; en effet la bélite était difficile à isoler comme précisé précédemment. Enfin, la ferrite est la phase dont la composition est la plus inattendue par rapport aux proportions stœchiométriques ; elle contient un mélange fer-aluminium avec le double de fer par rapport à l'aluminium et des impuretés sous formes de traces diverses, toutes différentes en fonction du clinker considéré.

### **I. 1. 1. 2 Composition chimique et minéralogique**

La composition minéralogique a été déterminée par DRX ; en particulier les phases secondaires ont été qualifiées à l'aide de dissolutions sélectives des phases silicates et des phases aluminates. À titre d'exemple, les diffractogrammes du clinker C1 sont présentés sur la Figure 3-3.

L'analyse qualitative des diffractogrammes montre, comme attendu, que les trois phases principales sont : la bélite, la ye'elinite et la ferrite. Le traitement à l'acide salicylique a permis la dissolution complète de la bélite, laissant apparaître un pic caractéristique à  $33,2^\circ$  pour la pérovskite, ainsi que ceux à  $16,2^\circ$ ,  $29^\circ$  et  $31,3^\circ$  pour la gehlénite. Sans dissolution de la bélite, il aurait été difficile de fermement affirmer la présence de ces phases. De plus, cette dissolution étant quantitative, la différence de masse liée au traitement a été relevée et correspond à la quantité de bélite contenue dans le clinker. Par cette méthode, on mesure 40,5 %, 34,4 % et 50,6 % de bélite dans les clinkers C1, C2 et C3 respectivement.

### Chapitre 3

De plus, le traitement à la potasse et au sucre a permis la dissolution totale de la ferrite et de la ye'elinite, permettant de confirmer qu'aucune phase supplémentaire diffracte en se superposant avec leurs pics.

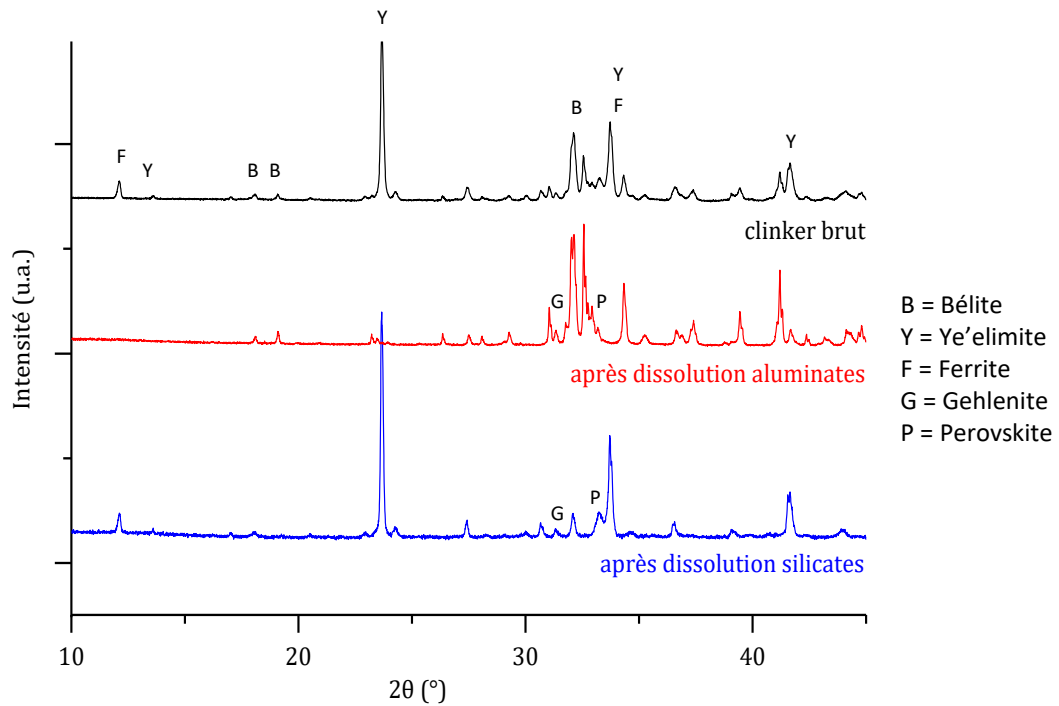


Figure 3-3 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) du clinker C1 avant et après dissolutions sélectives

Tableau 3-1 : Composition minéralogique des matériaux cimentaires (ACn = amorphe et cristallin non quantifié)

Composition (%)	C1	C2	C3	CŠ
<b>Bélite</b>	36.4	24.2	44.7	
<b>Ye'elinite</b>	27.2	42.0	17.7	
<b>Ferrite</b>	23.4	4.5	13.6	
<b>Gehlénite</b>	1.8	2.3	3.7	
<b>Pérovskite CT</b>	2.0	1.9	2.0	
<b>Anhydrite</b>				93.1
<b>Gypse</b>				3.8
<b>Calcite</b>				3.1
<b>ACn</b>	9.1	25.1	18.3	

Le Tableau 3-1 présente la composition minéralogique des matériaux cimentaires, obtenue par diffractométrie des rayons X. Notons que les polymorphes de la bélite et de la ye'elinite observés sont respectivement le béta et l'orthorhombique. Les trois clinkers ont des compositions très différentes. Le clinker C2 est celui qui contient le plus de ye'elinite, suivi de C1 puis de C3. On s'attendra donc à une plus grande réactivité au jeune âge ainsi qu'à une plus grande demande en anhydrite pour C2.

De plus, les quantités d'ACn mesurées sont très grandes en comparaison de ce qui est généralement mesuré dans les ciments Portland. Cette mesure est cohérente avec les caractérisations d'Alvarez-Pinazo et al. [24] ; ces derniers ont pu montrer par deux méthodes de quantification de l'amorphe des résultats similaires et comparables à ceux présentés ici. Ils l'expliquent par des quantités importantes de défauts et d'impuretés dans la bélite, menant à un affinement qui sous-estime cette phase, car une partie de la bélite est quantifiée dans les ACn. Dans le cas des clinkers de cette thèse, la composition en oxydes de la bélite (présentée dans la Figure 3-1) montre un léger déficit en SiO<sub>2</sub> dans sa structure chimique pour C2 et C3. On peut donc aisément imaginer qu'une partie des ACn correspond à de la bélite mal cristallisée. La composition en bélite déterminée par DRX est plus faible que celle déterminée par dissolution sélective des aluminates, particulièrement dans le cas de C2 : cela appuie également cette hypothèse.

**Tableau 3-2 : Composition en oxydes des matériaux cimentaires déterminée par fluorescence X (FX) et par la méthode de Bogue inversée**

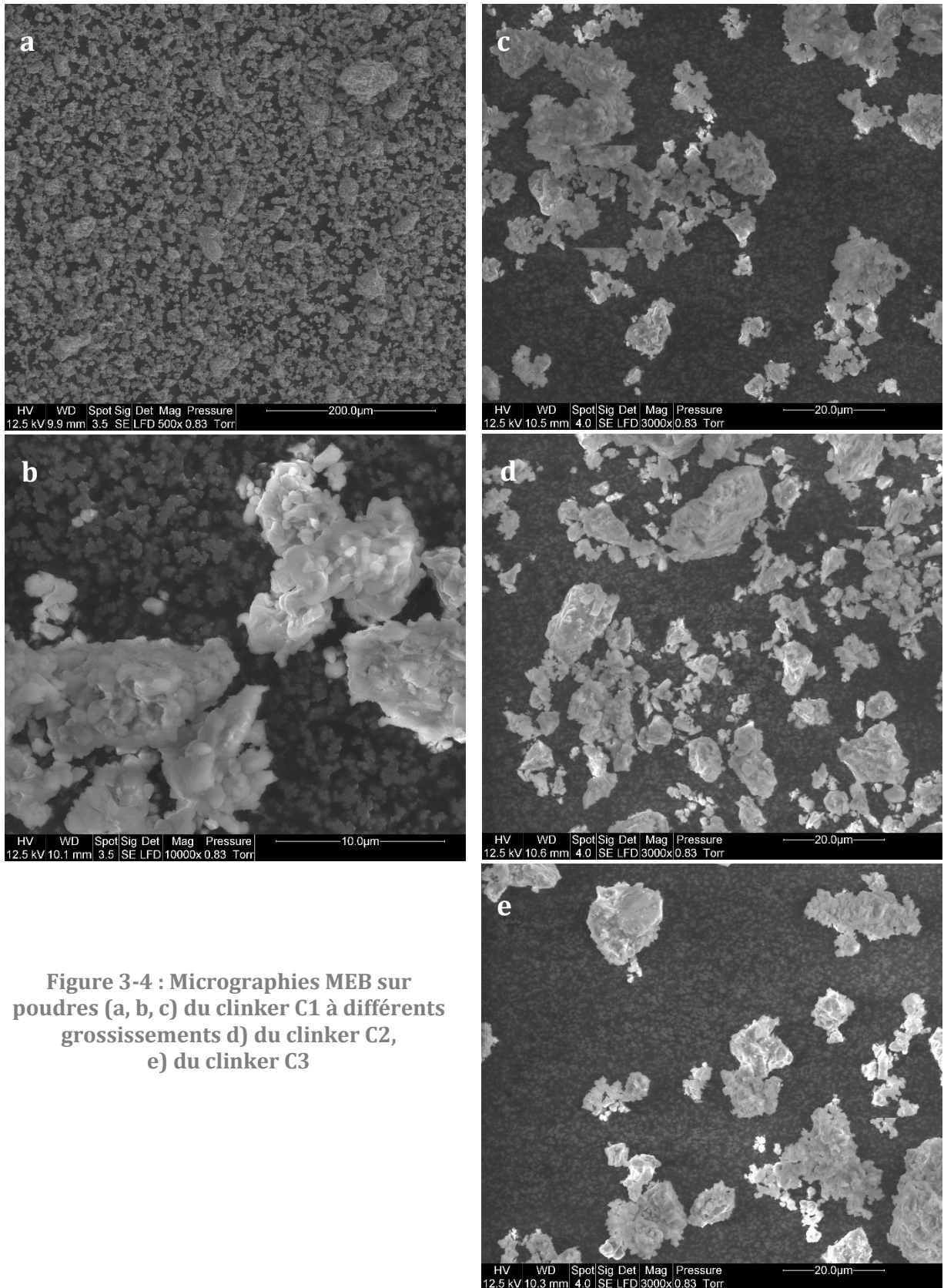
Composition (%m)	C1		C2		C3		CŠ
	FX	Bogue inversé	FX	Bogue inversé	FX	Bogue inversé	FX
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.12		0.07		0.07		
<b>MgO</b>	0.26		0.31		0.43		0.26
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21.4	15.6	27.5	20.2	14.2	8.7	0.06
<b>SiO<sub>2</sub></b>	13.5	12.0	12.7	7.6	18.3	14.9	0.75
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.07		0.07		0.04		0.07
<b>SO<sub>3</sub></b>	5.0	4.0	5.3	5.5	1.9	1.6	4.95
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.27		0.15		0.35		
<b>CaO</b>	50.1	45.7	48.3	35.5	54.7	45.2	41.1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.49	0.4	0.45	0.2	0.17	0.2	
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.12		0.03		0.12		0.06
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8.33	10.3	4.6	3.7	9.3	7.2	0.04

D'autre part, à des fins comparatives, la composition en oxydes de l'échantillon a été mesurée par fluorescence X, et recalculée par la méthode dite de Bogue inversé. Cette dernière consiste au calcul de la composition totale en oxydes de l'échantillon en utilisant la composition minéralogique ainsi que la composition en oxydes de chaque phase. Dans notre cas, la composition en oxydes considérée est celle mesurée par EDX. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-2. On remarque que globalement, toutes les compositions calculées sont dans le même ordre de grandeur mais légèrement inférieures à celles mesurées, ce qui est cohérent avec la présence d'amorphe, dont la composition est inconnue et n'est donc pas prise en compte dans le calcul. De plus, on remarque une différence notable entre les quantités de  $\text{SiO}_2$  (sauf pour C1), ce qui est cohérent avec l'hypothèse que l'ACn mesurée contient une quantité non négligeable de bélite. La différence entre les quantités d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesurées et calculées semble notable pour les trois clinkers, ce qui montre une forte teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la partie amorphe de l'échantillon. Ceci est en accord avec les observations abordées dans la partie I. 1. 1. 1, où il a été observé des zones amorphes riches en aluminium sur les sections polies, notamment montrées sur la Figure 3-2.

### **I. 1. 2. Caractéristiques granulaires**

La Figure 3-4 présente les micrographies MEB des différents clinkers directement après leur broyage. Dans le cas du clinker C1, avec le plus faible grossissement (Figure 3-4a), les particules semblent assez polydisperses, les plus grosses ont une taille comprise entre 20 et 100  $\mu\text{m}$ . Leurs formes sont monomorphes arrondies. En observant les particules de taille inférieure avec un plus fort grossissement (Figure 3-4b et c), on remarque que les plus petites particules semblent être séparées en deux types : des particules submicroniques sont agglomérées, voire agrégées, ou non sur des particules de quelques micromètres. La forme de toutes les particules semble être déterminée par ces fines quasi-sphériques dont les bords sont très arrondis.

Des morphologies similaires ont été observées sur les poudres de clinkers C2 et C3 (Figure 3-4d et e respectivement), malgré peut être quelques légères différences de tailles.

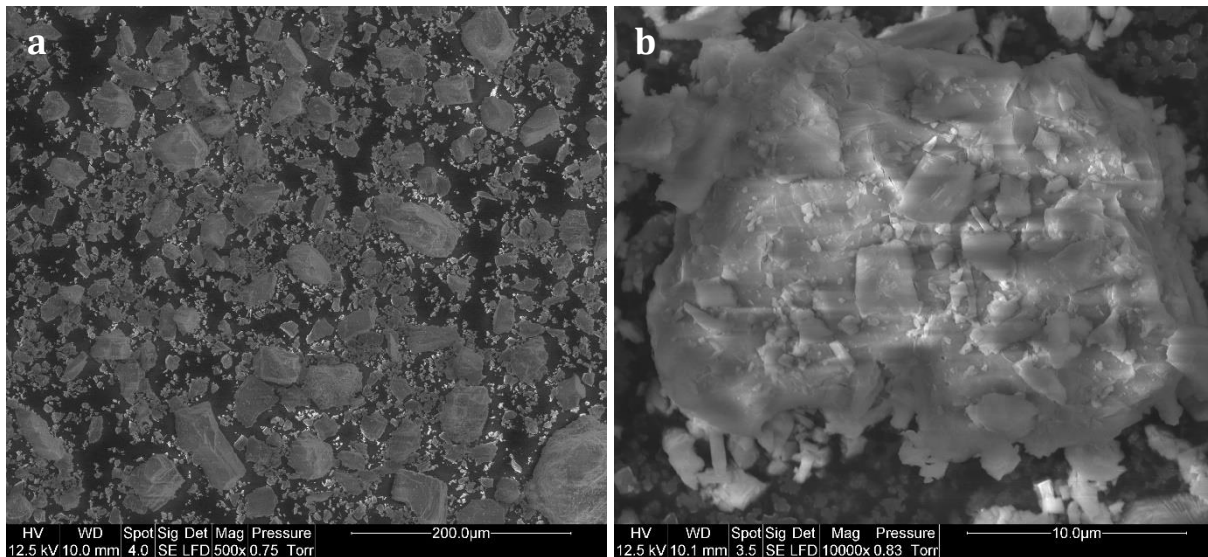


**Figure 3-4 : Micrographies MEB sur poudres (a, b, c) du clinker C1 à différents grossissements d) du clinker C2, e) du clinker C3**



### Chapitre 3

L'anhydrite a également été observée et les micrographies MEB sont présentées sur la Figure 3-5. À faible grossissement, elles montrent deux grandes familles de tailles de particules : des plus grosses, de quelques dizaines de micromètres jusqu'à une centaine de micromètres, et des plus petites, de quelques micromètres. Leurs formes semblent très anguleuses. En utilisant un plus fort grossissement, on remarque, comme dans les clinkers, que les petites particules sont agglomérées voire agrégées sur les plus grosses. Dans le cas de l'anhydrite cependant, les grosses particules comme les plus petites sont très anguleuses, beaucoup moins arrondies et les plus petites particules semblent être en plus faible quantité et peu d'entre elles ont une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .



**Figure 3-5 : Micrographies MEB de la poudre d'anhydrite à différents grossissements**

La Figure 3-6 présente les distributions granulométriques et les surfaces spécifiques des différentes poudres utilisées. Dans tous les cas, aucune particule de dimension supérieure à 100  $\mu\text{m}$  n'est observée, ce qui est le résultat du tamisage préalable. En confirmation des observations microscopiques, les trois clinkers présentent des distributions granulométriques assez proches. Ils montrent un mode principal autour de 10-15  $\mu\text{m}$  pour un diamètre maximum de 100  $\mu\text{m}$ , ainsi qu'un mode secondaire de particules submicroniques autour de 0,4  $\mu\text{m}$ . Ces caractéristiques sont en parfaite cohérence avec les observations réalisées au MEB.

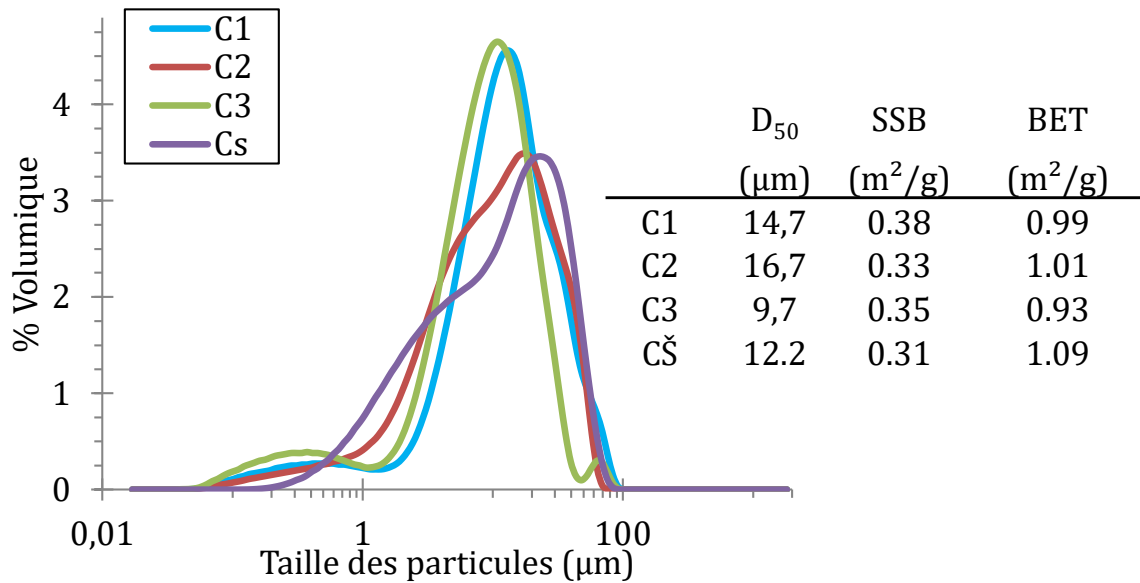


Figure 3-6 : Distribution en taille dans l'isopropanol et caractéristiques granulaires des matériaux cimentaires

Quelques différences sont cependant remarquées entre les clinkers. On remarque notamment que C3 contient le plus grand nombre de particules submicroniques que les deux autres clinkers. De plus, malgré son diamètre maximum ( $D_{\max}$ ) autour de  $100 \mu\text{m}$  comme les autres poudres, il semble contenir très peu de particules de diamètre supérieur à  $50 \mu\text{m}$ , faisant de lui le clinker dont les grains sont de manière globale les plus fins. Sa surface spécifique est pourtant plus faible, ce qui suggère une plus forte agrégation des particules lorsqu'elles ne sont pas dispersées dans un solvant. En effet, les méthodes de mesure de surfaces spécifiques ne permettent pas la caractérisation des particules en milieu dispersé, contrairement à la granulométrie dans l'isopropanol. D'autre part, le mode à  $10 \mu\text{m}$  de C2 semble moins important que les deux autres clinkers, avec une plus grande proportion de particules de taille supérieure. Il semble avoir une distribution en tailles intermédiaire entre les clinkers et l'anhydrite, avec une part de particules submicroniques plus faible et une part de particules microniques légèrement plus élevées.

En effet, l'anhydrite présente une granulométrie plus élevée que celle des clinkers, avec un mode principal autour de  $30 \mu\text{m}$ , un mode secondaire entre  $1$  et  $2 \mu\text{m}$  et un  $D_{\min}$  supérieur aux clinkers (à  $0,2 \mu\text{m}$ ). Sa surface Blaine est également moins grande, ce qui confirme sa plus grosse granulométrie. On remarque cependant que sa surface BET est plus importante que celle des clinkers alors que l'anhydrite contient moins de particules

finer, cela met en évidence une surface plus poreuse ou plus irrégulière. Dans tous les cas, les surfaces spécifiques Blaine sont moins importantes que les BET, cela est cohérent avec les granularités observées au MEB dont la mesure BET tient compte.

L'anhydrite contient donc globalement des plus gros grains que les clinkers, et les clinkers montrent de légères différences entre eux, permettant de les classer par taille dans l'ordre : C3 < C1 < C2. Il est généralement admis que les particules les plus fines se dissolvent le plus rapidement, les différences de tailles des particules auront donc certainement une incidence sur l'hydratation des ciments, puisque l'hydratation des matériaux cimentaires ne découle que de mécanismes de dissolution - précipitation.

## I. 2. Dosage en sulfate de calcium

### I. 2. 1. Effet de l'anhydrite sur l'hydratation au premier jour

Comme abordé dans le Chapitre 1 partie I. 3. 1. 1, la quantité de sulfate de calcium contenue dans un ciment BYF est un facteur qui a une grande incidence sur son hydratation. Notamment, elle détermine les produits d'hydratation de la ye'elime au jeune âge, et peut influencer indirectement sur les cinétiques d'hydratation de la bélite et de la ferrite à plus long terme. Dans les CSA, le sulfate de calcium représente 5 à 25 % de la masse du ciment. L'effet recherché en ajoutant du sulfate de calcium est de maximiser la quantité d'ettringite formée selon l'équation 1.



La stœchiométrie demanderait donc d'introduire le sulfate de calcium dans des quantités permettant un rapport molaire sulfate de calcium / ye'elime ( $C\check{S}/C_4A_3\check{S}$ ) de 2. Dans les CSA, pour un rapport inférieur à 2, il est généralement admis qu'ils ont une bonne stabilité dimensionnelle et une prise rapide, alors qu'au-delà de ce rapport, on peut s'attendre à obtenir un ciment expansif [29]. Cependant, ce sont des considérations thermodynamiques, et les cinétiques d'hydratation ont leur importance dans la réactivité des ciments. Par exemple, un rapport  $C\check{S}/C_4A_3\check{S}$  très faible peut mener en pratique à la formation d'ettringite et non de monosulfate d'alumine [43]. C'est pourquoi le choix de la quantité d'anhydrite ajoutée aux clinkers pour en faire des ciments a été fait à l'aide de considérations applicatives plutôt que thermodynamiques.

En effet, différents dosages en anhydrite ont été testés pour chaque clinker, puis la chaleur d'hydratation à 24 heures ainsi que les résistances en compression à 28 jours ont été mesurées.

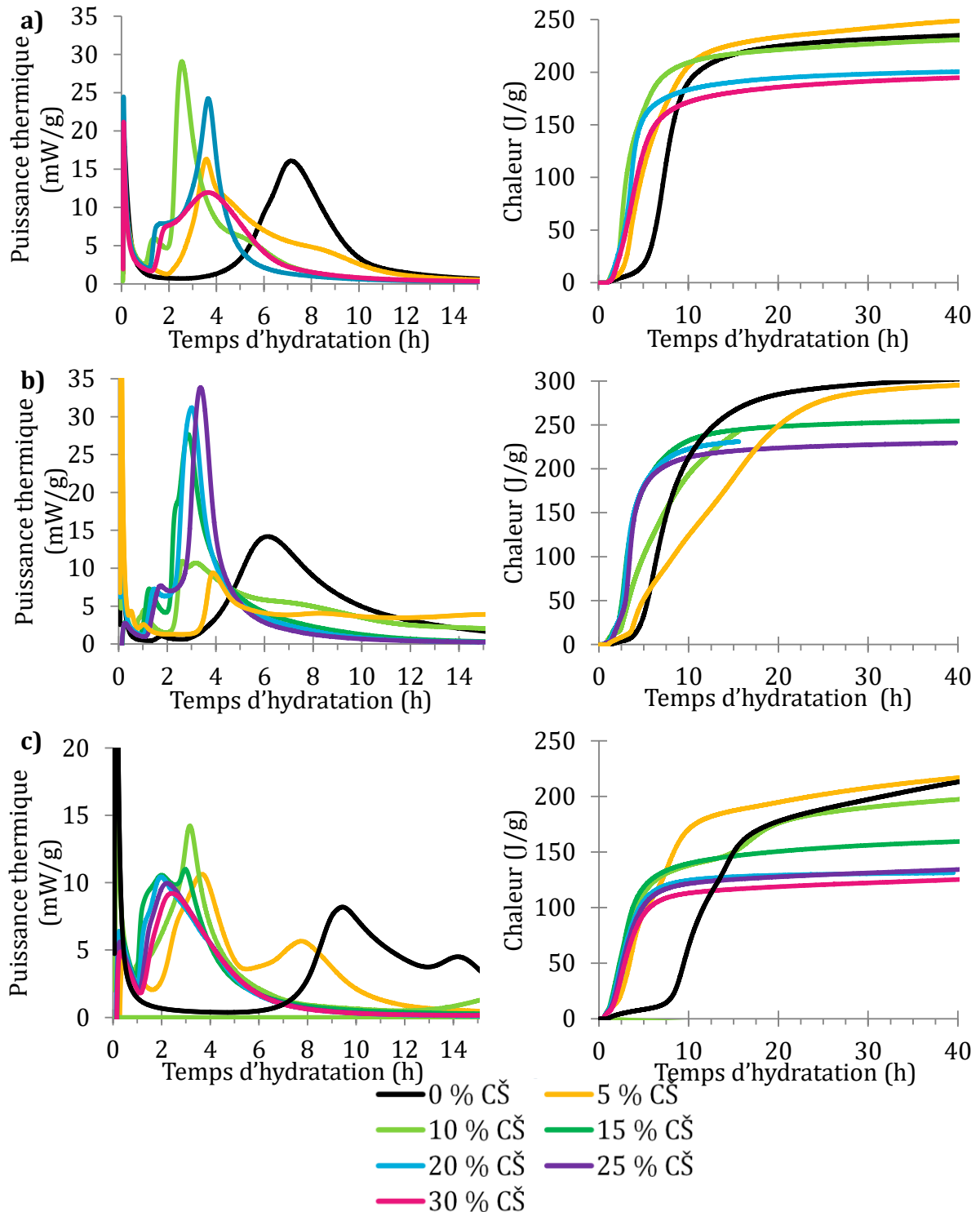


Figure 3-7 : Courbes de calorimétrie isotherme (25°C) des clinkers a) C1, b) C2, c) C3, hydratés en présence de quantités croissantes de sulfate de calcium

## Chapitre 3

Les courbes calorimétriques des clinkers hydratés avec différentes quantités d'anhydrite sont présentées par la Figure 3-7. Les clinkers hydratés sans sulfate de calcium ont une cinétique d'hydratation lente, on observe dans tous les cas un pic qui apparaît après plusieurs heures, montrant que dans ces conditions, l'hydratation de la ye'elimite est très lente. Le clinker C3 a la particularité de présenter deux pics lorsqu'il est hydraté seul. Le second pic ne correspond pas à la réactivité de la ye'elimite, mais à celle de la bélite, comme il sera expliqué dans la partie I. 2. 2. On décomposera donc les signaux obtenus pour le clinker C3 (Figure 3-7c) en deux parties : celle qui découle de la réactivité de la ye'elimite (apparaissant plus tôt), et celle issue de la réactivité de la bélite ; cette dernière ne sera pas traitée dans cette partie.

La chaleur d'hydratation après quelques heures est en accord avec la quantité de ye'elimite contenue dans les clinkers : C2 en contient plus que C1 qui en contient plus que C3. Plus le clinker contient de ye'elimite, plus la chaleur d'hydratation est importante.

Quel que soit le clinker, l'ajout de sulfate de calcium en quantités croissantes permet une accélération des cinétiques d'hydratation de la ye'elimite, conformément à ce qui a pu être observé par différents auteurs [29,36]. En plus d'apparaître plus tôt qu'en l'absence d'anhydrite, le pic d'hydratation de la ye'elimite semble se décomposer en deux pics, le premier étant plus petit que le second. Le signal présente une pente plus importante, et apparaît à des temps d'hydratation plus faibles. Cela montre qu'en présence d'anhydrite, la ye'elimite réagit non seulement plus tôt, mais aussi plus rapidement. Passé un certain dosage en anhydrite, la chaleur d'hydratation devient plus faible, en lien avec la dilution du clinker (et donc de la quantité de ye'elimite) par l'anhydrite.

Globalement, des taux d'hydratation à court terme plus importants semblent être obtenus pour des quantités d'anhydrite de 10 à 20 % pour C1, de 15 à 25 % pour C2 et de 5 à 10 % pour C3.

### **I. 2. 2. Cas particulier du ciment 3 : réactivité de la bélite et de la ferrite dès le premier jour**

Il a été mentionné dans la partie précédente que le clinker C3 hydraté seul montre deux pics d'hydratation lors du premier jour. Comme le montre la Figure 3-7c, pour de faibles

quantités d'anhydrite (< 15 %), les deux pics d'hydratation sont conservés : le premier est accéléré avec des quantités croissantes d'anhydrite, en accord avec ce qui est obtenu pour les deux autres clinkers, alors que le comportement du second semble évoluer avec les différentes quantités d'anhydrite. En effet, il est accéléré pour un ajout de 5 % d'anhydrite, puis dans le cas d'un ajout de 10 %, il se dissocie du premier pic en apparaissant pour des temps plus importants ( $\approx 14$  h d'hydratation). Au-delà, il est tellement retardé qu'il n'est plus observable durant les 40 premières heures d'hydratation, résultant en une diminution drastique de la chaleur d'hydratation à ces temps. Afin de déterminer la nature des réactions se produisant durant ce pic, les assemblages de phases des systèmes hydratés en présence de 0, 5 et 10 % d'anhydrite ont été déterminées à l'aide d'analyses DRX et thermogravimétriques. À titre d'exemple, les diffractogrammes à 3 jours d'hydratation sont présentés par la Figure 3-8.

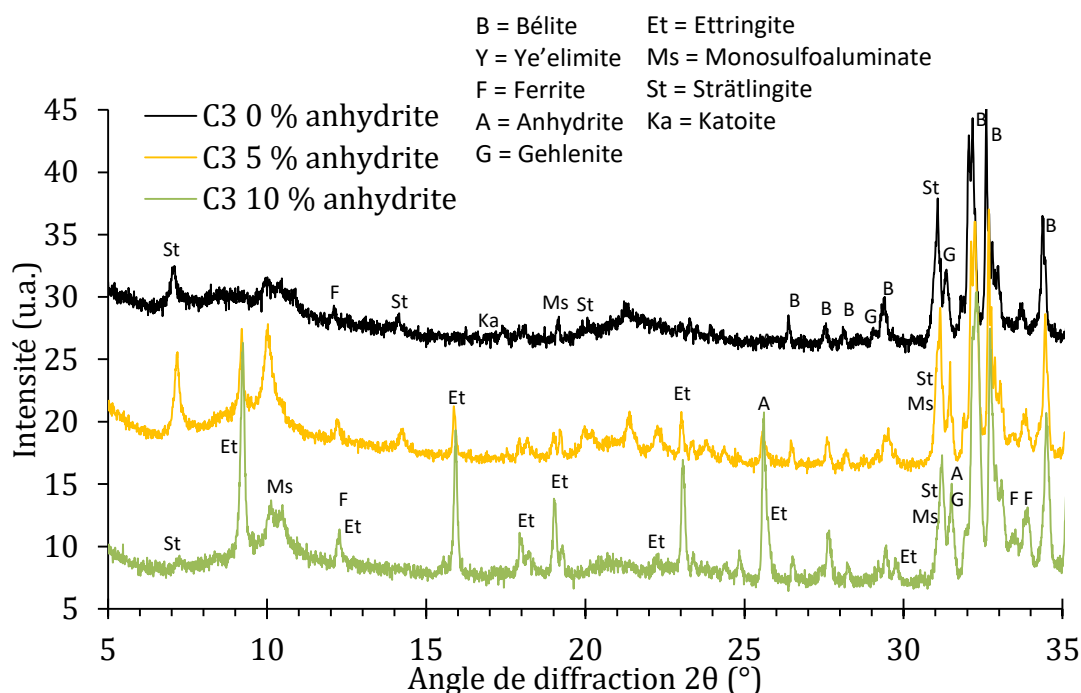


Figure 3-8 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) du clinker C3 hydraté en présence de 0, 5 et 10 % d'anhydrite, après 3 jours d'hydratation

Pour 5 % d'anhydrite, on observe à 1 jour d'hydratation la précipitation d'ettringite, de monosulfoaluminate et de strätlingite ; cette dernière ne pouvant être issue que de l'hydratation de la bélite, avec ou sans intervention de la ferrite. En effet, les réactions

## Chapitre 3

d'hydratation qui se produisent dans ces ciments ont été décrites dans le Chapitre 1 partie I. 2. À 3 jours d'hydratation, les quantités de bélite et de ferrite ont diminué, et les quantités de monosulfoaluminate et de strätlingite ont augmenté. Le clinker hydraté seul montre même à 3 jours d'hydratation la présence de katoite, montrant que la strätlingite a déjà commencé à être consommée par l'hydratation de la bélite et la ferrite – cette dernière n'étant présente qu'en très faibles quantités à ce stade. Dans ce cas cependant, très peu d'ettringite et de monosulfoaluminates sont observés, confirmant que l'hydratation de la ye'elimite se fait dans une moindre mesure lorsqu'il n'y a pas d'anhydrite. Diminuer la quantité d'anhydrite semble donc, dans le cas du ciment 3, accélérer les réactivités de la bélite et de la ferrite, et limiter celle de la ye'elimite – ou du moins rendre ses produits d'hydratation moins cristallins.

D'autre part, comme le montre la Figure 3-9, pour 10 % d'anhydrite, on observe entre 7 heures et 1 jour d'hydratation la dissolution de ferrite, et la précipitation de plus grandes quantités de monosulfoaluminate, montrant que la ferrite peut également avoir un rôle dans sa précipitation en présence d'anhydrite. À 3 jours (Figure 3-8), la présence de strätlingite est détectée par DRX, mettant en évidence la réactivité de la bélite. La dissolution de la ferrite à cette étape suggère que la source d'aluminium pour former de la strätlingite est non seulement issue de l'hydroxyde d'aluminium (formé lors de l'hydratation de la ye'elimite), mais aussi la dissolution de la ferrite, comme mis en avant dans les travaux de Wang [26].

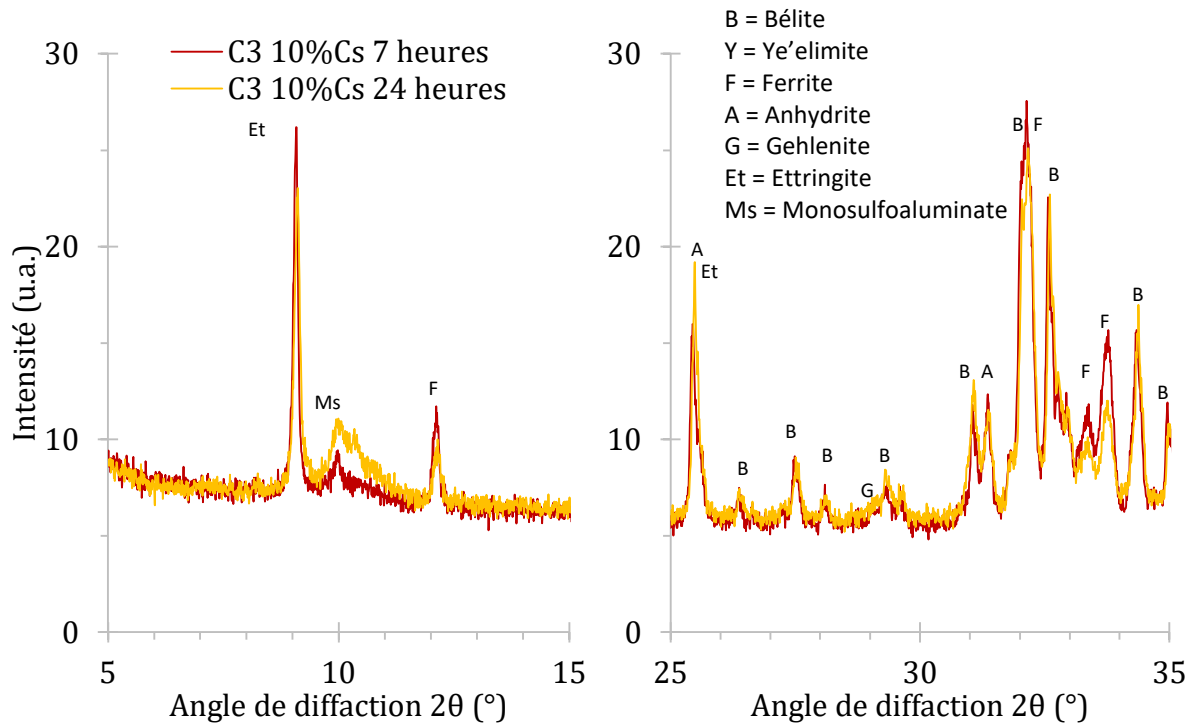


Figure 3-9 : Diffractogrammes ( $\text{CuK}\alpha$ ) entre  $5\text{-}15^\circ$  (gauche) et entre  $25\text{-}35^\circ$  (droite) montrant les évolutions de phases entre 7 h et 24 h d'hydratation dans C3 contenant 10 % d'anhydrite

Ainsi, l'accélération du second pic en présence de 5 % d'anhydrite peut être expliquée du fait que les produits d'hydratation de la ye'elinite se forment plus tôt. En effet, au vu des faibles quantités d'anhydrite, après la formation de ses produits d'hydratation, la solution interstitielle reste pauvre en sulfates, et riche en aluminium. En présence d'ions aluminium, apportés notamment par la ye'elinite, l'hydroxyde d'aluminium qu'elle a formé, et par la ferrite, il n'est pas envisageable que des C-S-H précipitent à ce stade [26]. De plus, puisqu'il reste peu de sulfates, la strätlingite est stable, ce qui permet à la bélite et à la ferrite de se dissoudre et à leurs produits d'hydratation – principalement la strätlingite – de précipiter. En présence de 10 % d'anhydrite cependant, le second pic est largement retardé. Ce phénomène peut être expliqué par l'ajout de sulfates, qui resteraient plus longtemps en solution et retarderaient ainsi l'hydratation de la bélite et de la ferrite en empêchant la précipitation de la strätlingite.



### I. 2. 3. Effet à 28 jours et choix de la quantité d'anhydrite

Il a été montré dans la partie I. 2. 1 que les courbes calorimétriques montrant les meilleurs taux initiaux d'hydratation semblent être pour des quantités d'anhydrite de 10 à 20 % pour C1, de 15 à 25 % pour C2 et de 5 à 10 % pour C3. C'est pourquoi les résistances en compression d'échantillons contenant de l'anhydrite dans ces ordres de grandeurs ont été mesurées à 28 jours ; les résultats sont présentés sur la Figure 3-10.

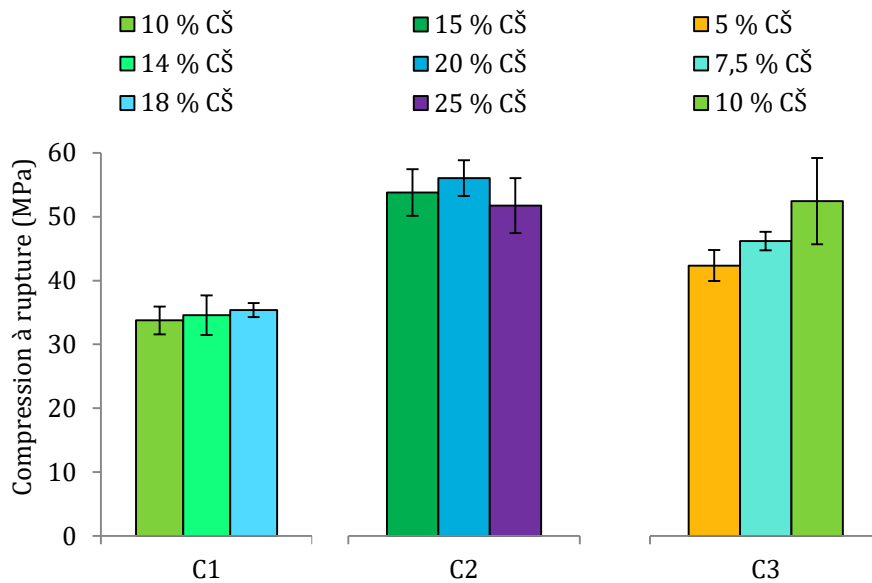


Figure 3-10 : Résistances en compression à 28 jours d'hydratation des clinkers hydratés avec différentes quantités de sulfate de calcium

Dans le cas du clinker C3, l'échantillon contenant 15 % d'anhydrite présentait des fissures à 28 jours d'hydratation. Au vu de leur morphologie (Figure 3-11), elles ont été attribuées à une potentielle formation d'ettringite secondaire. Cette hypothèse est appuyée par les fortes quantités d'anhydrite présentes, et notamment le rapport CŠ/C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Š dans ce cas est bien plus important que 2, il est à 4,1.

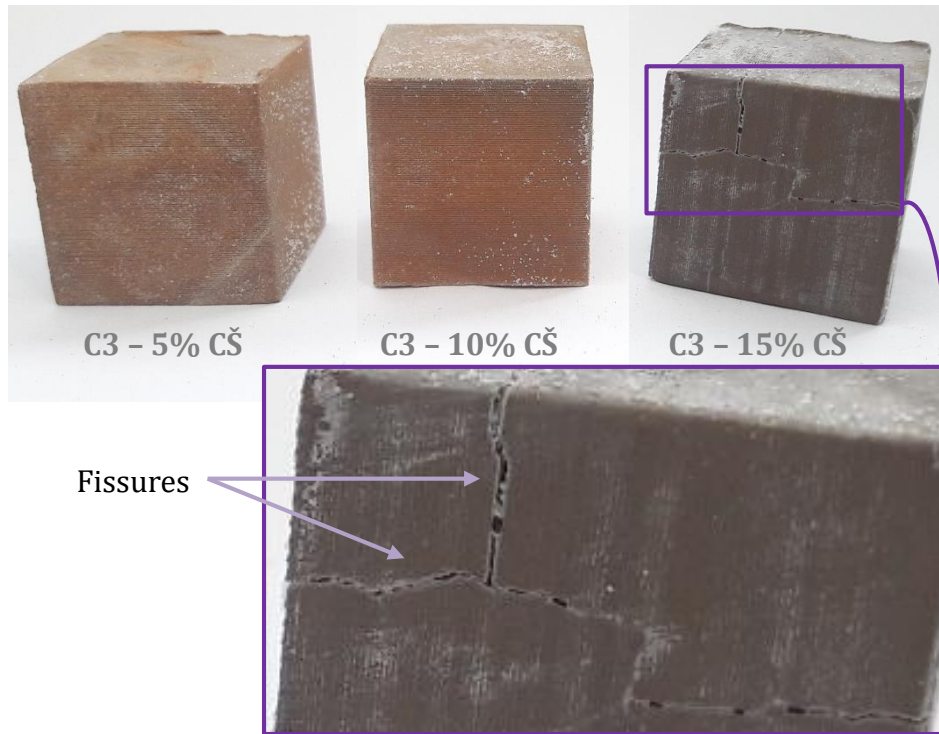


Figure 3-11 : Photographies d'éprouvettes de compression (cubes de 2 cm d'arête) issues de pâtes contenant le clinker C3 avec différentes teneurs en anhydrite (hydratés durant 28 jours à  $e/c=0,4$ ), avec grossissement sur les fissures observées pour 15 % d'anhydrite

Dans le cas de C2 et C3, les résistances en compression paraissent légèrement meilleures pour respectivement 20 % et 10 % d'anhydrite. Le clinker C1 présente des résistances en compression équivalentes pour les trois dosages testés. Cependant, le dosage à 10 % d'anhydrite permet les plus importants dégagements de chaleur d'hydratation à 1 jour, c'est pourquoi ce dosage a été choisi.

Tableau 3-3 : Rapports molaires anhydrite / ye'elinite des ciments

	Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3
$C\check{S}/C_4A_3\check{S}$	1,7	2,5	2,6

Ainsi, les dosages en anhydrite choisis par cette méthode mènent aux rapports  $C\check{S}/C_4A_3\check{S}$  présentés dans le Tableau 3-3. On remarque que seul le ciment 1 contient moins d'anhydrite que ce que la stœchiométrie nécessiterait pour une conversion totale de la ye'elinite en ettringite.

### I. 3. Composition des ciments

Tableau 3-4 : Composition des ciments

Composition (%)	Ciment 1	Ciment 2	Ciment 3
<b>Bélite bêta</b>	32.8	19.4	40.2
<b>Ye'elinite</b>	24.5	33.6	15.9
<b>Ferrite</b>	21.1	3.6	12.2
<b>Gehlenite</b>	1.6	1.8	3.3
<b>Perovskite CT</b>	1.8	1.5	1.8
<b>Anhydrite</b>	9.3	18.6	9.3
<b>Gypse</b>	0.4	0.8	0.4
<b>Calcite</b>	0.3	0.6	0.3
<b>ACn</b>	7.3	20.1	16.5

Comme précisé dans le Chapitre 2 partie I. 1. 1, les ciments sont issus du mélange des poudres de clinker et d'anhydrite. Leurs compositions sont présentées dans le Tableau 3-4. Le ciment 2 a une composition légèrement plus importante en ye'elinite que le ciment 1, et presque deux fois plus d'anhydrite. Le ciment 3 contient moitié moins de ye'elinite que les deux autres, on s'attendra donc à une plus faible réactivité à court terme, ainsi qu'à une importante réactivité à plus long terme au vu de sa teneur importante en bélite. Le ciment 1 est celui qui contient le plus de ferrite, et le ciment 2 celui qui contient le moins de bélite. Il contient également moins d'alcalins, comme le montre la Figure 3-12, les teneurs présentées sont issues de la moyenne pondérée des résultats de fluorescence X entre l'anhydrite et les clinkers. Les phases secondaires, principalement la gehlénite et la pérovskite connues pour être inertes dans les systèmes cimentaires [22,28,138], ne représentent qu'une faible part ; cependant les composés amorphes et cristallins non quantifiés représentent une part plus importante, surtout pour le ciment 2. Comme indiqué dans la partie I. 1. 1. 2, cette part mal qualifiée est composée, entre autres, d'oxyde d'aluminium ainsi que de bélite. Par ailleurs, les broyages sont légèrement différents d'un clinker à l'autre, et au vu de la quantité plus importante d'anhydrite ajoutée à C2 – les deux espèces ayant un broyage plus grossier – il est important de rappeler que cela pourra avoir une incidence sur sa réactivité.

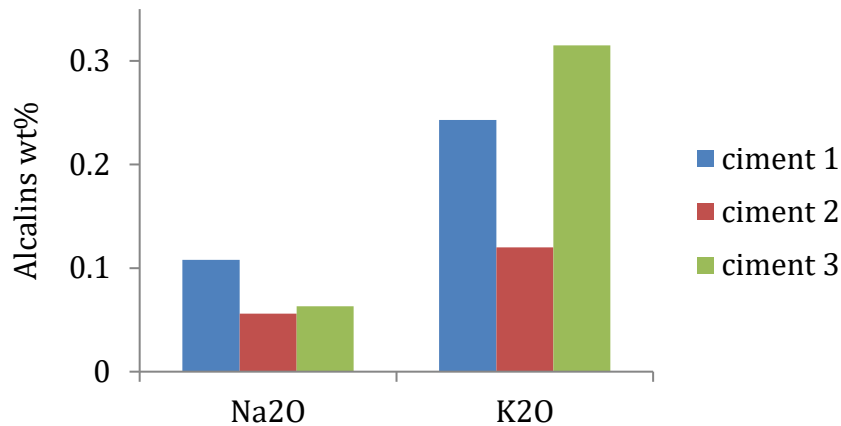


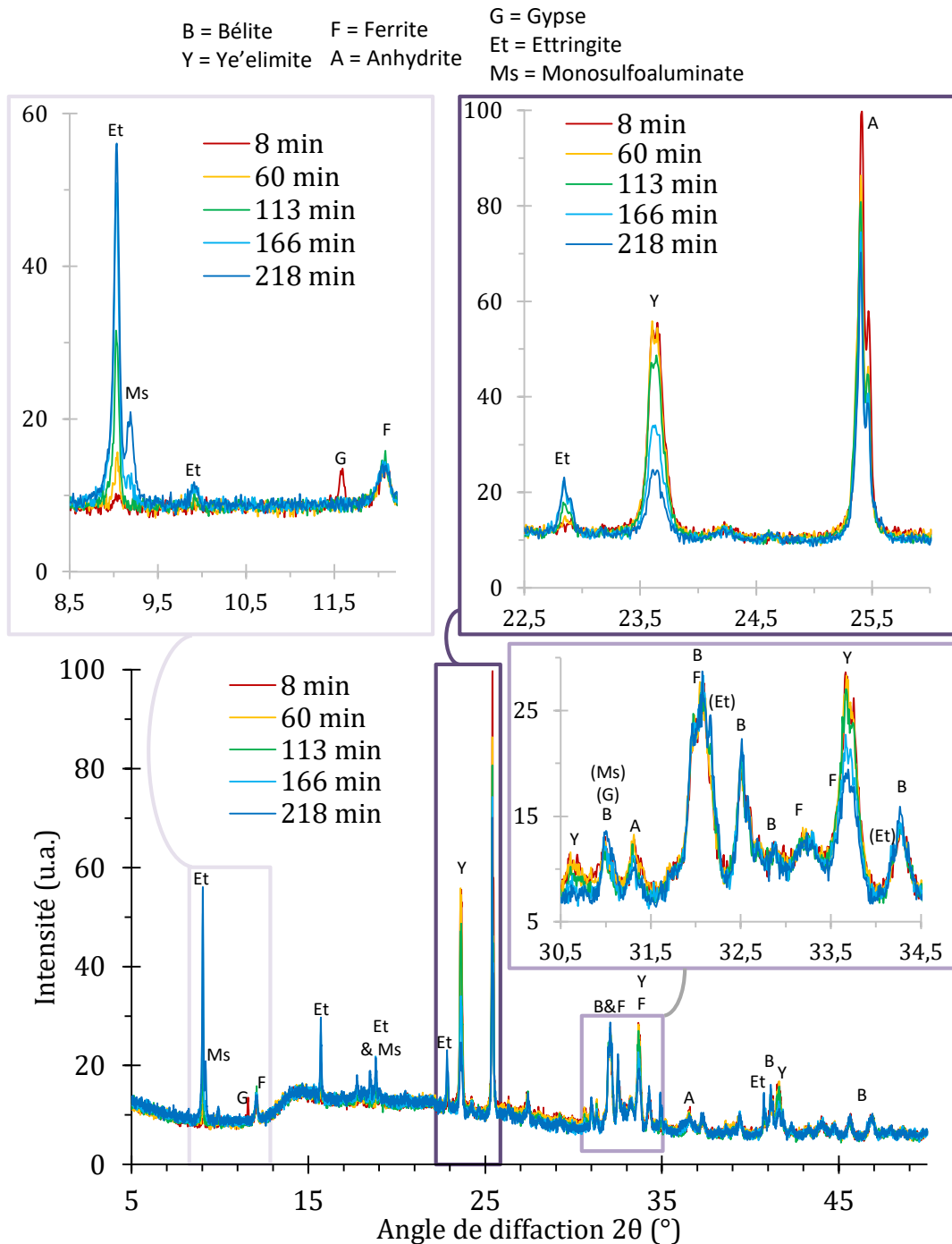
Figure 3-12 : Teneur en alcalins des ciments, mesurée par fluorescence X

## II. Hydratation des ciments

### II. 1. Hydratation des ciments au jeune âge

#### II. 1. 1. Composition et dégagements thermiques

L'évolution de la composition au cours du temps, déterminée par DRX in situ, a pu mettre en avant les mécanismes d'hydratation expliquant ces dégagements de chaleur. En effet, la Figure 3-13 présente un exemple des résultats à travers 4 diffractogrammes issus du suivi par DRX in situ du ciment 1, montrant clairement l'évolution de la composition du ciment. Ces phases ont été quantifiées par analyse Rietveld, les résultats sont présentés sur la Figure 3-14, superposés aux résultats de calorimétrie isotherme. Cependant, au vu des orientations préférentielles (notamment de l'anhydrite), et de la déformation de la ligne de base (utilisation de Kapton®, grande quantité d'eau libre), déterminer des valeurs absolues exactes par cette méthode s'avère difficile. Puisque les diffractogrammes sont mesurés sur le même échantillon, avec des analyses Rietveld traitées de la même manière, les évolutions de la composition sont considérées. Seules les tendances au sein même d'un échantillon seront donc prises en compte, mais pas les valeurs absolues de la composition.



**Figure 3-13 : Diffractogrammes à différents temps d'hydratation du ciment 1 ( $e/c=0,4$ ), issus du suivi par DRX in situ. Quelques portions des diffractogrammes ont été grossies pour mieux visualiser l'évolution des phases au sein de la pâte**

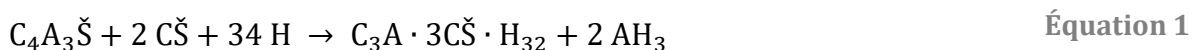
D'autre part on remarquera plus loin que les résultats de l'analyse Rietveld du ciment 2 (Figure 3-14b) montrent une évolution décroissante de la quantité de bélite durant les premières heures, cependant les intensités des pics de la bélite sur les diffractogrammes ne changent pas. Ceci est un artefact dû au recouvrement de certains pics de l'ettringite

avec ceux de la bélite. Ces recouvrements ont été annotés entre parenthèses sur la Figure 3-13 dans l'inclusion entre 30,5 et 34,5 °, bien que dans le cas du ciment 1 la quantité d'ettringite ne soit pas assez importante pour que cela fausse les quantités de bélite issus de l'analyse Rietveld. Le reste des évolutions montrées par la Figure 3-14 sont cohérentes avec l'intensité des pics sur les diffractogrammes.

La Figure 3-14 présente l'évolution de la composition et de la puissance thermique des trois ciments au cours du temps ; bien que les valeurs soient différentes (composition, puissance thermique), un schéma général de début d'hydratation est visible pour les trois ciments.

Le signal de puissance thermique pour les premières minutes d'hydratation est perturbé à cause de l'introduction de l'échantillon dans le calorimètre. Le mouillage des grains de ciments et la première dissolution d'anhydres mènent cependant généralement à un premier pic. Il n'a pas pu être mesuré pour le ciment 1, et le début de ce pic n'est pas montré pour les autres ciments puisqu'au vu des perturbations, il n'est pas significatif. En effet, après le mouillage des grains, peu d'activité thermique est observée durant la première heure d'hydratation, puis une première augmentation de ce signal est observée, correspondant au pic 2, puis une seconde augmentation correspond au pic 3. Après ce pic, une période de ralentissement des réactions est observée, sauf dans le cas du ciment 3 où, comme expliqué dans la partie I. 2. 2, on observe un quatrième pic d'hydratation lié non plus à la réactivité de la ye'elinite mais à celle de la bélite.

Quel que soit le ciment, on observe sur la Figure 3-14, durant les premiers instants d'hydratation la précipitation d'ettringite (équation 1) et de gypse (équation 12). L'équation 1 montre que la formation d'ettringite se fait en parallèle d'hydroxyde d'aluminium, cependant aucun composé cristallin d'hydroxyde d'aluminium n'a été détecté par DRX. L'hydroxyde d'aluminium formé est donc amorphe, et par conséquent non quantifié dans les résultats présentés.



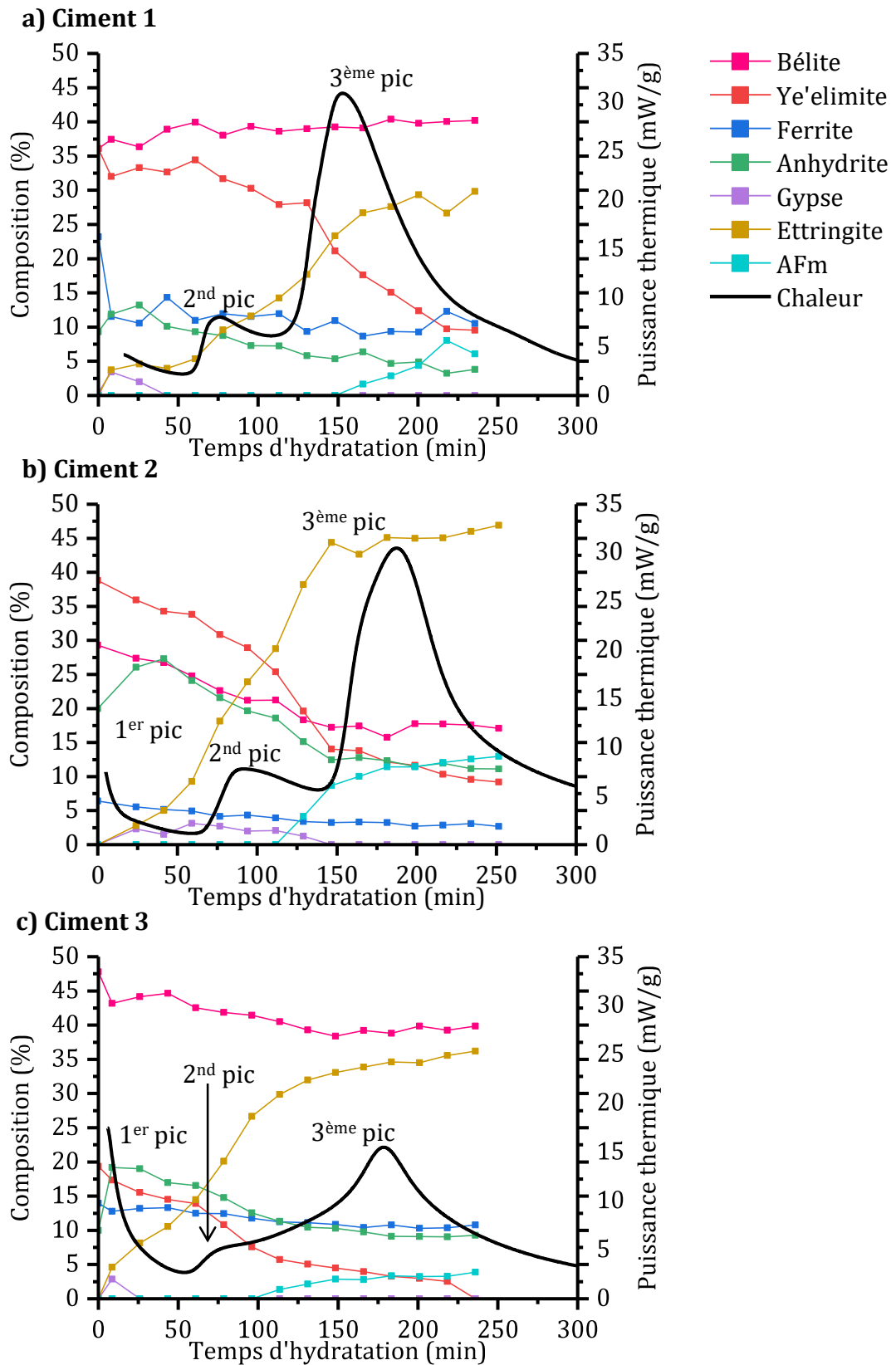


Figure 3-14 : Evolution de la composition minéralogique et des dégagements de chaleur des pâtes de ciment ( $e/c=0,4$ ) au cours des premières heures d'hydratation ; seules les tendances (non les valeurs absolues) sont à prendre en compte

La formation de gypse montre que l'anhydrite se dissout très rapidement dans les premiers instants. Il est rapidement dissout, devenant la source de sulfate principale pour la formation d'ettringite. Une fois qu'il n'y a plus de gypse, l'anhydrite continue de se dissoudre. Pendant la période de faible activité thermique (entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>nd</sup> pic), la ye'elinite et l'anhydrite semblent se dissoudre lentement, et l'ettringite continue de précipiter.

Le second pic d'hydratation semble être provoqué par une dissolution plus accrue de la ye'elinite et de l'anhydrite, en accord avec une vitesse de précipitation augmentée de l'ettringite. La précipitation de l'ettringite devient ensuite plus lente après le début du 3<sup>ème</sup> pic, plus intense que le 2<sup>nd</sup>. La dissolution des phases anhydres devient également plus lente, et l'AFm commence à précipiter (équation 2), montrant la déplétion des ions sulfate en solution malgré la présence d'anhydrite.



On note cependant que même après le début de précipitation de l'AFm, l'ettringite continue de précipiter, plus lentement. Dans les trois ciments, on observe la précipitation d'AFm alors qu'il reste de l'anhydrite dans le milieu, montrant une déplétion des ions sulfates en solution. Cela est en accord avec le ralentissement de la dissolution de l'anhydrite. Différents paramètres peuvent expliquer ce comportement : le manque de disponibilité de l'eau, le recouvrement des grains d'anhydres par les hydrates, d'autant plus que les grains d'anhydrite sont plus grossiers (beaucoup moins de fines et beaucoup plus de particules de taille supérieure à 20 µm, comme indiqué dans la partie I. 1. 2), ainsi que la densification de la microstructure (l'espace occupé par les hydrates limite l'accroissement des cristaux).

En effet, à ces temps d'hydratation, la précipitation d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium a consommé une quantité importante d'eau libre. Notamment pour l'hydroxyde d'aluminium, il a été suggéré qu'il ne se forme pas avec trois molécules d'eau comme le suggère la stœchiométrie, mais qu'il contient un nombre plus important de molécules d'eau (pouvant par ailleurs être un élément d'explication de sa faible cristallinité). De plus, lors de l'étude d'un ciment synthétique contenant de la ye'elinite, du gypse, et une moitié de filler inerte hydraté à e/c = 1, Jansen et al. [41] ont pu montrer que le ralentissement lors du troisième pic d'hydratation était lié à l'indisponibilité de l'eau. En effet, ils ont observé à cette étape que l'eau libre n'était plus



## Chapitre 3

consommée, mais que l'eau nécessaire à la précipitation d'ettringite est consommée par l'excès d'eau contenu dans l'hydroxyde d'aluminium, qu'ils ont appelé « eau intermédiaire » (elle n'est ni totalement liée, ni totalement libre). Ainsi, l'hydroxyde d'aluminium  $AH_x$  formé lors du premier pic d'hydratation change sa composition de  $x=7$  à  $x=3$ . Ils ont également observé qu'à cette étape, le gypse ne se dissout plus, et ont donc émis l'hypothèse que l'hydroxyde d'aluminium puisse également stocker des ions sulfate, qui seraient la source de sulfate pour la précipitation d'ettringite. Un mécanisme de ce type expliquerait pourquoi l'anhydrite n'est plus consommée lors de la formation du monosulfoaluminate, dans le cas des ciments 2 et 3.

Malgré le schéma d'hydratation similaire entre les trois ciments, on remarque tout de même des différences, notamment concernant les quantités d'hydrates formés, et les cinétiques d'hydratation.

Le ciment 3 est celui dont la période de faible activité thermique est la plus courte, suggérant une cinétique d'hydratation de la ye'elimeite la plus rapide parmi les 3 ciments. Ceci peut être attribué d'une part à la taille de ses grains qui sont globalement plus fins, et d'autre part à sa grande teneur en alcalins. En effet, il a été montré dans la partie I. 1. 2 qu'il est issu du clinker contenant la plus grande proportion de particules submicroniques, et dont la distribution granulaire est la plus restreinte vers les petites particules. Ces petites tailles permettent une plus grande surface d'échange entre l'eau et les phases anhydres ; plus particulièrement, on peut s'attendre à ce que les particules submicroniques soient instantanément dissoutes lors du mouillage des grains, permettant une plus importante dissolution de la ye'elimeite. De plus, il a été montré par différents auteurs [29,47] que l'ajout d'alcalins en faible quantité (dans une étude la potasse, dans l'autre la soude) dans l'eau de gâchage confère à la ye'elimeite (en présence ou non d'anhydrite) une meilleure dissolution initiale dès l'étape de mouillage des grains de ciment, accélérant son hydratation. Par extension, il est donc cohérent que le ciment 3, qui contient plus d'alcalins comme le montre la Figure 3-12 (et par conséquent plus d'alcalins solubles comme le montrera plus loin la Figure 3-15), voit la réactivité de sa ye'elimeite accélérée également.

Dans la même idée, sachant que le ciment 1 contient plus d'alcalins (Figure 3-12) et plus de particules fines que le ciment 2 (partie I. 1. 2), on pourrait s'attendre à ce que sa période de faible activité thermique soit plus longue. On remarque cependant qu'elles

sont de durée équivalente dans les deux ciments. C'est la teneur plus importante en anhydrite contenue dans le ciment 2 (le double en comparaison du ciment 1), qui permet d'accélérer son hydratation [29], compensant ainsi sa faible teneur en alcalins et sa faible part de particules fines. Ainsi, on peut s'attendre à un mécanisme de début d'hydratation différent pour le ciment 2, puisque ce ne sont pas les mêmes effets qui gouvernent la solubilité de sa ye'elimite, et par conséquent son hydratation à court terme.

## II. 1. 2. Solution interstitielle

La solution interstitielle des ciments a été analysée à différentes échéances durant les deux premières heures d'hydratation, les résultats sont présentés sur la Figure 3-15. Les concentrations en ions fer et silicium ont également été mesurées, cependant les résultats ont montré que les concentrations étaient sous le seuil de détection de l'ICP. Ceci est cohérent avec la non dissolution de la bélite, seule espèce contenant du silicium, et avec la faible solubilité des ions fer dans un pH aussi basique que le liquide interstitiel. L'intégralité des mesures n'ont pas pu être réalisées sur le ciment 3 d'une part car ce ciment durcit entre 90 min et 120 min, rendant l'extraction de la solution interstitielle impossible par centrifugation, et d'autre part par manque de temps pour le soufre et la conductivité.

On remarque que les ciments 1 et 3, qui contiennent la même quantité d'anhydrite, montrent les mêmes tendances : la quantité d'aluminium augmente, celle de calcium diminue, celle de soufre également (au moins entre 10 min et 60 min), montrant que la source d'aluminium (ye'elimite) se dissout visiblement plus rapidement que les sources de calcium et de soufre. Ceci est en accord avec les cinétiques de dissolution de la ye'elimite plus importantes que celles de l'anhydrite, comme observé dans la partie II. 1. 1. Le ciment 3 montre des valeurs cependant plus élevées de concentrations, de conductivité et de pH ; ceci est cohérent avec la solubilisation plus rapide de la ye'elimite, expliquée par dans la partie II. 1. 1 par la forte teneur en alcalins et par les caractéristiques granulaires plus fines du ciment 3.

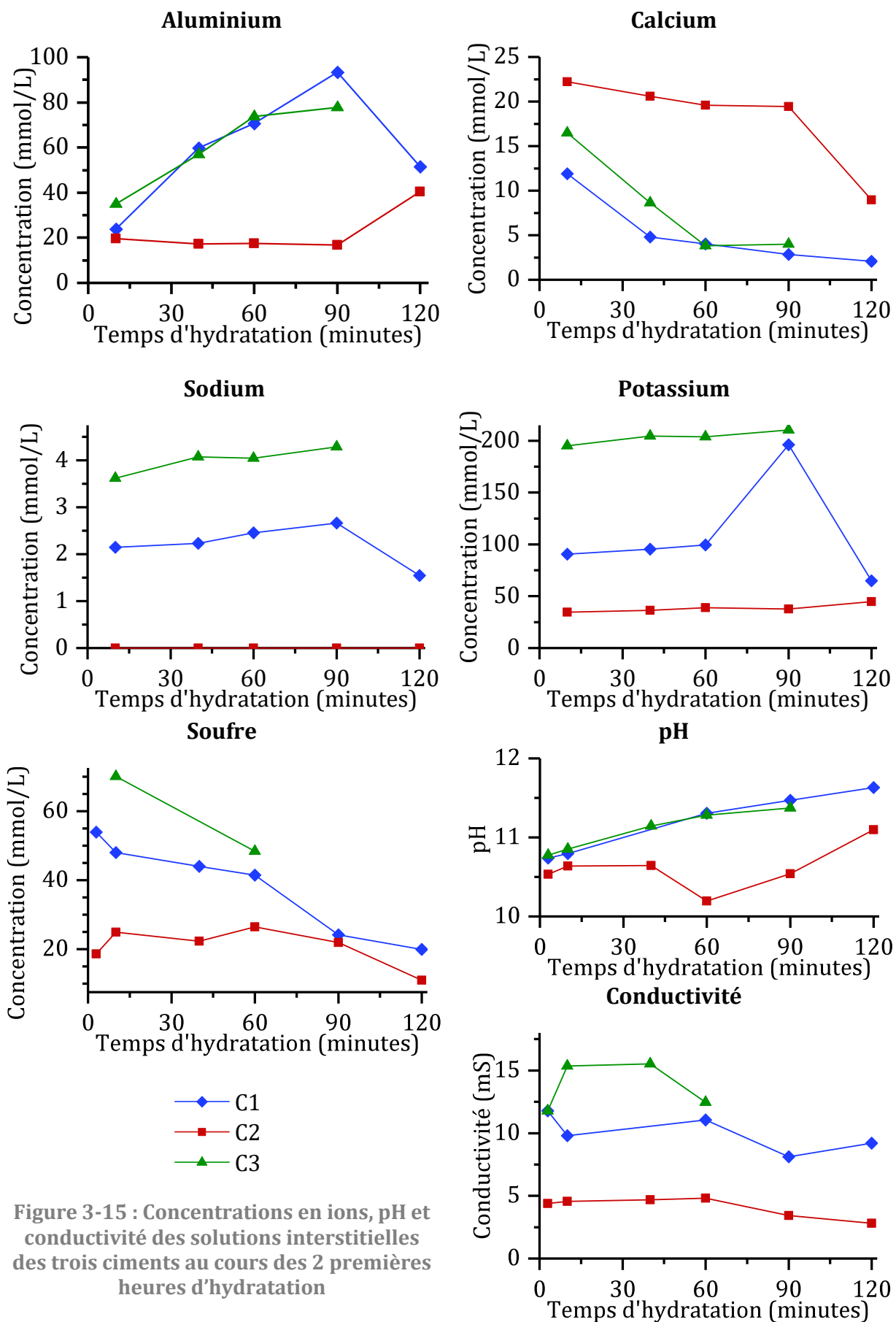


Figure 3-15 : Concentrations en ions, pH et conductivité des solutions interstitielles des trois ciments au cours des 2 premières heures d'hydratation

Le ciment 2 montre un comportement différent : toutes les données mesurées en début d'hydratation semblent constantes, avec des concentrations en aluminium, soufre, alcalins plus faibles que dans les autres ciments, en accord avec sa faible conductivité et son pH plus bas. Seule la concentration en ions calcium est plus importante. Puis, entre 90 min et 120 min d'hydratation, la concentration en aluminium double et celle de calcium diminue drastiquement, avec une diminution légère de la concentration en sulfates. Ceci se produit en accord avec la dissolution totale du gypse et la première précipitation de monosulfoaluminate décrit dans la partie II. 1. 1. L'augmentation de la quantité d'aluminium semble donc due à l'épuisement des sulfates en solution, la réactivité devient limitée par la dissolution de l'anhydrite et non plus par celle de la ye'elinite. Ces différences avec le ciment 1 sont particulièrement étonnantes, puisque le ciment 1 montre des courbes de calorimétrie isotherme très proches de celles du ciment 2. Cependant, comme mentionné dans la partie II. 1. 1, les paramètres qui régissent la dissolution de la ye'elinite dans le ciment 2 sont différents du ciment 1.

On remarque également pour les trois ciments une corrélation entre la diminution de la teneur en sulfates en solution et l'augmentation du pH, ceci est expliqué par la compensation de la charge par des ions hydroxydes lors de la diminution de la quantité d'ions sulfate, en accord avec les observations de Koga [15].

### **II. 1. 3. Conclusions sur l'hydratation à court terme**

Ainsi, les trois ciments montrent un schéma d'hydratation similaire au cours des quelques premières heures, contrôlé principalement par la cinétique d'hydratation de la ye'elinite. Celle-ci peut être plus rapide en présence de sulfates, d'alcalins, et lorsque les ciments contiennent initialement plus de particules fines (submicroniques). Elle mène d'abord à la formation d'ettringite, puis lorsque l'anhydrite se dissout plus lentement, à un mélange d'ettringite et de monosulfoaluminate.

Les principales différences observées dans les différents ciments sont les cinétiques d'hydratation et les quantités de produits formés. Notamment, plus d'ettringite semble se former dans le ciment 2, qui contient des quantités plus importantes d'anhydrite et de ye'elinite. D'autre part, le ciment 3 présente une précipitation de monosulfoaluminate plus tôt, la dissolution de l'anhydrite se fait plus lentement que celle de la ye'elinite, tout cela étant cohérent avec les différences de broyages des deux espèces. Il est également

plus rapide à durcir, car bien qu'il contienne moins de ye'elinite, il contient plus d'alcalins et plus de fines qui augmentent sa cinétique d'hydratation. Ce ciment a également la particularité de voir sa bélite et sa ferrite réagir durant les premières 24 heures, ce comportement étant peut-être expliqué du fait des faibles quantités de sulfates restants après quelques heures d'hydratation.

## **II. 2. Hydratation des ciments à plus long terme**

Afin de déterminer l'évolution de la composition minéralogique les diffractogrammes et les thermogrammes ont été mesurés respectivement par DRX et par ATG sur les pâtes de ciment en cours d'hydratation. Quelques diffractogrammes et thermogrammes de chaque ciment sont présentés dans la partie qui leur est dédiée. Certains thermogrammes présentés, particulièrement dans le cas du ciment 1, ont été mesurés sur des échantillons préparés plusieurs mois avant l'analyse, reconnaissables par leurs faibles quantités d'ettringite et de monosulfoaluminate contrairement à ce qui est détecté sur le diffractogramme associé. Malgré la déshydratation partielle des échantillons avant analyse, ces mesures sont quand même exploitées du point de vue qualitatif, car ils contiennent des informations complémentaires aux résultats de DRX (i.e. présence de phases hydratées amorphes aux rayons X), notamment pour les phases dont la déshydratation se fait à plus haute température.

D'autre part, comme indiqué dans le Chapitre 2 partie II. 2, les orientations préférentielles sur l'anhydrite, parfois l'ettringite, la diversité des phases AFm et la largeur de leurs pics rendent la quantification par DRX très délicate, c'est pourquoi les diffractogrammes et leur analyse Rietveld ont été traités de manière qualitative et comparative. En effet, les paramètres de profile – parfois même les paramètres de maille – nécessaires à la simulation des diffractogrammes (analyse Rietveld) sont aberrants. D'autre part, la ligne de base aux petits angles (jusqu'à 10-12°) peut différer d'un échantillon à l'autre, pouvant causer une augmentation en intensité vers les petits angles sur une partie des diffractogrammes présentés. Cet effet est essentiellement dû à la diffusion de l'air, et peut varier avec la hauteur de l'échantillon lors de l'analyse. Lorsque cette hauteur varie légèrement, on observe également un décalage du diffractogramme selon l'axe des angles (décalage vers les plus grands angles lorsque l'échantillon est plus haut, et inversement). Pour une présentation plus claire des diffractogrammes, ceux-ci

ont été décalés en angle de manière à ce qu'une même phase ressorte à un même angle pour tous les échantillons d'un même ciment.

## II. 2. 1. Hydratation du ciment 1

Les diffractogrammes et thermogrammes du ciment 1 sont présentés respectivement par la Figure 3-16, la Figure 3-18 et la Figure 3-17. À 1 jour d'hydratation, le diffractogramme (Figure 3-18) montre une forte diminution de l'intensité des pics de la ye'elite, les hydrates formés sont l'ettringite et du monosulfoaluminate, en accord avec les observations présentées dans la partie II. 1. Cependant les phases AFm semblent avoir évolué entre la fin du suivi in situ et 1 jour d'hydratation. En effet, comme le montre la Figure 3-16a, en début de précipitation, le monosulfoaluminate contenant 14 molécules d'eau est le seul observé (notamment via son pic à 9° [139,140]), alors qu'à 1 jour d'hydratation, on observe un pic très large qui s'étend entre 9° et 11°.

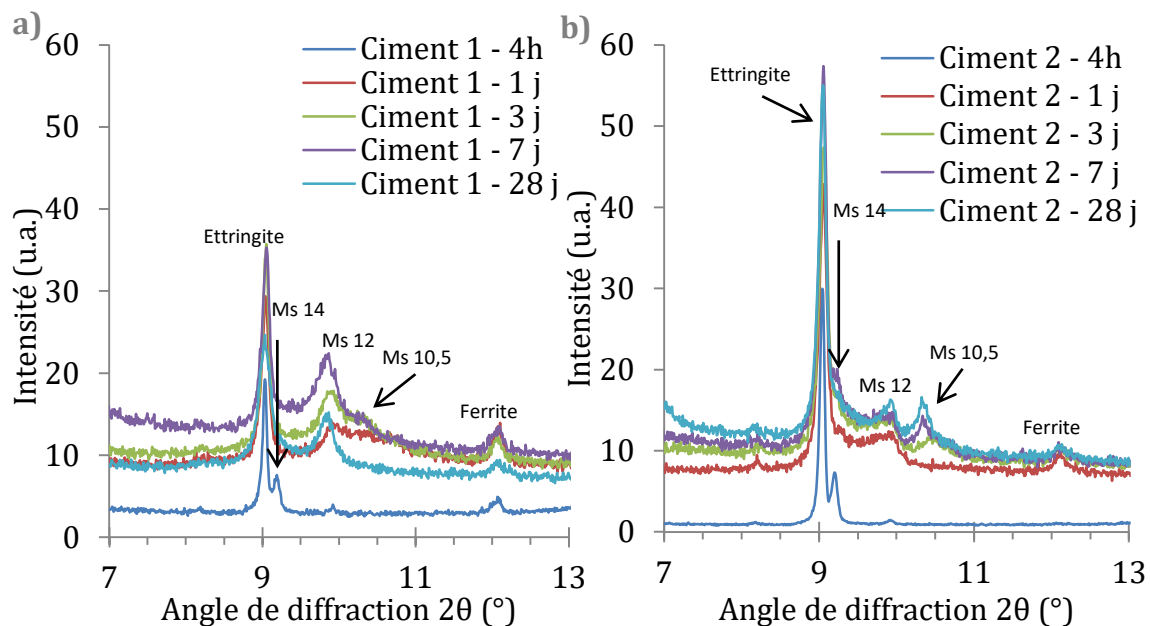


Figure 3-16 : Diffractogrammes montrant la nature des AFm dans a) le ciment 1 et b) le ciment 2 au cours de leur hydratation. Les intensités mesurées à 4 h ne sont pas comparables car mesurées en in situ

### Chapitre 3

Le pic d'AFm qui ressort le mieux est à  $10^\circ$ , montrant que le monosulfoaluminate principal à 1 jour contient 12 molécules d'eau. D'autre part, le thermogramme (Figure 3-17) montre des pertes d'eau entre  $220^\circ\text{C}$  et  $280^\circ\text{C}$ , prouvant également la présence d'hydroxyde d'aluminium [29,134,141,142].

À 7 jours d'hydratation, la quantité de monosulfoaluminate semble augmenter. En effet, les pics correspondant en DRX semblent augmenter en intensité (Figure 3-16a et Figure 3-18a), de plus, le pic à  $10^\circ$  devient plus intense, bien que celui à  $9^\circ$  ne soit plus visible. Les quantités d'anhydrite et de ye'elinite semblent constantes et resteront inchangées après 7 jours.

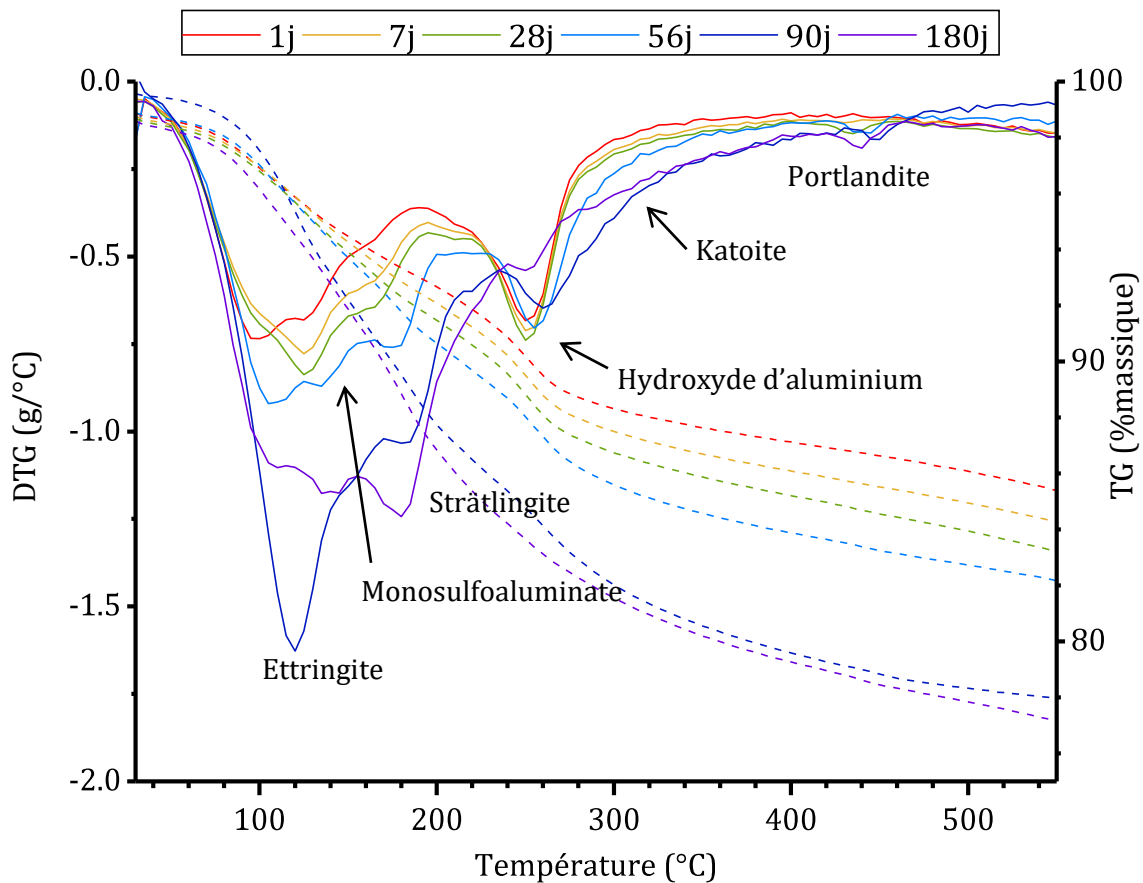


Figure 3-17 : Thermogrammes du ciment 1 au cours de son hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée. La majorité des échantillons a subi une déshydratation avant analyse (faibles pertes de masse avant  $200^\circ\text{C}$ )

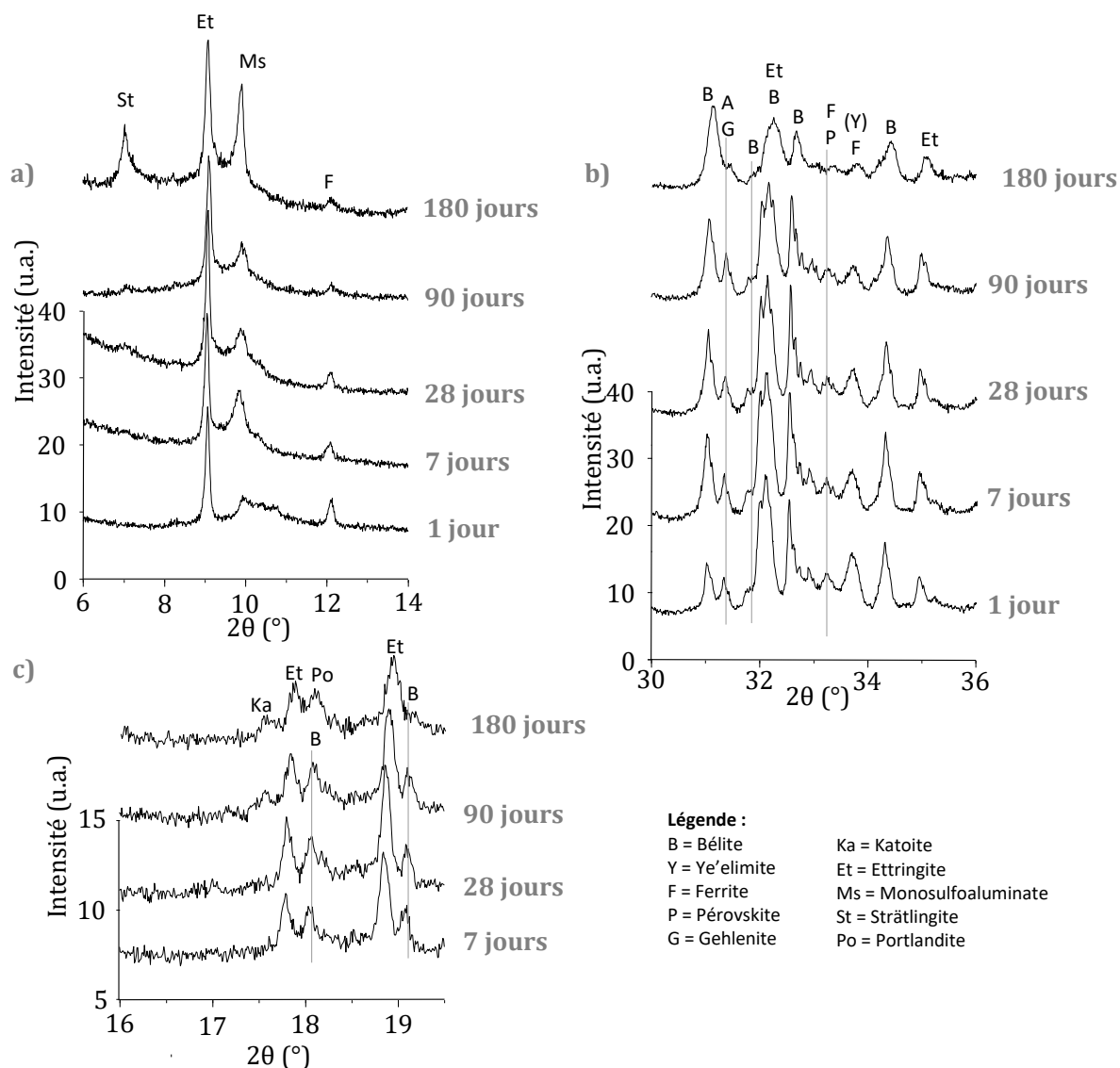
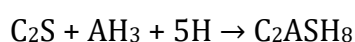


Figure 3-18 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 1 entre 1 jour et 6 mois d'hydratation

À 28 jours d'hydratation, les intensités des pics DRX de l'anhydrite, de la ye'elinite et de l'ettringite semblent les mêmes que celles à 7 jours. Pour le monosulfoaluminate cependant, le pic semble s'intensifier et devenir légèrement moins large. On observe également des pertes thermiques à 170°C légèrement plus importantes (Figure 3-17), expliquées par l'apparition d'un pic autour de 7° montrant la présence de strätlingite (Figure 3-18a). La strätlingite formée dans des CSA est issue de l'hydratation de la béliste en présence d'hydroxyde d'aluminium (équation 4) [26].



Équation 4

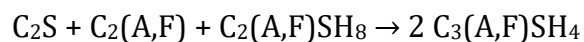


## Chapitre 3

Dans le cas du ciment 1 après 28 jours d'hydratation, la diminution de la quantité de bélite (Figure 3-18b) et d'hydroxyde d'aluminium (Figure 3-17) n'est pas significative, justifiant la faible intensité du pic de strätlingite observé. Ce pic est par ailleurs très large, montrant ainsi une faible cristallinité.

À 56 jours d'hydratation, l'intensité du pic de l'AFm à 10° et celui de la strätlingite s'intensifient. On observe également une diminution importante des intensités des pics de l'anhydrite et de la ferrite, une légère diminution de ceux de la bélite, mais les pertes de masse liées à la présence d'hydroxyde d'aluminium semblent similaires à celles observées à 28 jours d'hydratation. D'autre part, la présence de katoite est suggérée par la présence d'un pic à 17,5° et 21° sur le diffractogramme (Figure 3-18c), et les pertes de masse continues après 300°C sur le thermogramme [38].

La formation supplémentaire de monosulfoaluminate peut être expliquée par les mêmes réactions qu'au premier jour d'hydratation, via la réactivité de l'anhydrite et de la ferrite, formant également de l'hydroxyde d'aluminium. L'apparition de katoite sans détection de portlandite montre que la katoite peut être issue de l'équation 7, suggérant que l'hydro-grossulaire formé contient également du fer en substitution de l'aluminium [26].

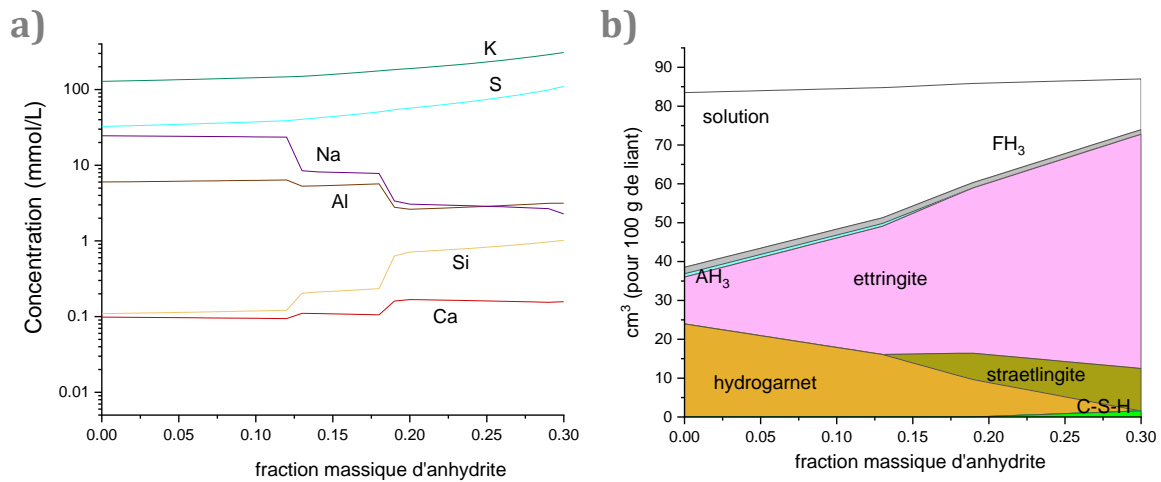


Équation 7

La faible quantité de katoite formée ne permet cependant pas de consommer l'intégralité de la strätlingite présente, dont la quantité semble augmenter légèrement, consommant ainsi de la bélite (Figure 3-18b). Également, les faibles quantités d'eau utilisées pour hydrater le ciment ( $e/c = 0,4$ ) peuvent expliquer la lente réactivité de la bélite.

À 6 mois d'hydratation, le thermogramme montre que l'hydroxyde d'aluminium est totalement consommé : la dérivée de la courbe ne montre plus de pic autour de 230°C. Une diminution drastique de l'intensité des pics de la bélite est observée entre 56 et 180 jours (Figure 3-18b) ; la quantité de strätlingite semble augmenter (Figure 3-18a), avec un pic toujours aussi large, montrant qu'elle ne cristallise pas plus avec le temps. Cette accélération de la réactivité de la bélite peut être liée à la consommation de l'hydroxyde d'aluminium. En effet, la Figure 3-19 présente des résultats de simulation thermodynamique montrant la composition ionique de la solution interstitielle et l'assemblage de minéralogie. Elle montre que lorsque les faibles quantités d'AH<sub>3</sub> ne sont plus dans le milieu, la concentration en aluminium diminue fortement. Pustagovar

et al. [143] ont montré que la présence d'aluminium dans la solution interstitielle retarde considérablement l'hydratation de l'alite, on s'attendre que ce résultat soit également applicable à la bélite. L'accélération de l'hydratation de la bélite peut donc être associée à la disparition de l'hydroxyde d'aluminium du milieu réactionnel.



**Figure 3-19 : Composition a) de la solution interstitielle et b) des phases solides formées issues de simulations GEMS**

De plus, à 6 mois d'hydratation, de nouvelles pertes thermiques (Figure 3-17), autour de 450°C, sont observées, montrant la précipitation de portlandite [141], associées à des pics DRX plus intense avant 18° et 34° (Figure 3-18c). Au vu des réactions possibles d'hydratation de la bélite, la formation de portlandite sans précipitation supplémentaire de katoite suggère également la formation d'un gel C-S-H, selon l'équation 3.



Ce dernier ne peut être détecté par DRX au vu de sa structure non cristalline, et il est difficile de le détecter par ATG puisque les pertes en eau de cet hydrate se font de manière continue entre 50°C et 600°C [141]. Les C-S-H ne sont pas l'espèce la plus stable en présence de grandes quantités d'aluminium [19], leur précipitation est donc probablement liée à la dissolution totale de l'hydroxyde d'aluminium à ce stade.

D'autre part, le pic d'anhydrite à 25,5° montre qu'elle n'a pas plus été consommée ; au vu des hydrates formés à ces temps d'hydratation, on peut imaginer qu'elle est totalement couverte par les hydrates, ce qui inhibe totalement sa réactivité.

La présence de C-S-H ainsi que le recouvrement de l'anhydrite par les phases hydratées auraient pu être prouvés par l'analyse microscopique couplée à une analyse élémentaire EDX sur des sections polies du ciment hydraté. Quelques tests de polissage ont été effectués sur ces sections, obtenues par sciage des échantillons sous isopropanol comme indiqué dans le Chapitre 2 partie II. 2. 1. 1. Cependant les sections polies obtenues, notamment par le protocole exposé dans le Chapitre 2 partie I. 2. 3. 2 contenaient de gros arrachements et porosités de surface, ne permettant pas d'analyser correctement les échantillons. Ceci est probablement issu du choix de la résine, dont la dureté n'est pas la même que la pâte hydratée, d'une imprégnation sous vide peu maîtrisée, ainsi que d'une part d'ettringite qui a pu se dissoudre dans l'isopropanol durant les différents bains.

Un récapitulatif qualitatif de l'évolution des phases du ciment 1 au cours d'hydratation est présenté plus loin sur la Figure 3-24a.

### **II. 2. 2. Hydratation du ciment 2**

Les diffractogrammes et thermogrammes du ciment 2 à différents temps d'hydratation sont présentés respectivement par la Figure 3-16b, Figure 3-21, et la Figure 3-20. À 1 jour d'hydratation, le ciment 2 semble former des quantités plus importantes d'ettringite que le ciment 1 (Figure 3-16b), en accord avec ce qui a été observé dans la partie II. 1. De plus, on observe également du monosulfoaluminate (Figure 3-16 et Figure 3-21b), tout aussi mal cristallisé que dans le cas du ciment 1, avec un épaulement au pic de l'ettringite (monosulfoaluminate contenant 14 molécules d'eau), et principalement un pic à  $10^\circ$  montrant plutôt 12 molécules d'eau. Le thermogramme (Figure 3-20) montre également la présence d'hydroxyde d'aluminium.

À 7 jours, la ye'elimite, et dans une plus faible mesure l'anhydrite, semblent continuer de s'hydrater, donnant lieu à la formation de monosulfoaluminate contenant 12 molécules d'eau et  $10,5$  (élargissement du pic de monosulfoaluminate jusqu'à  $10,5^\circ$  et création d'un petit pic à  $21^\circ$  visibles sur la Figure 3-16b). Ce dernier reste présent dans la suite de l'hydratation (Figure 3-21a). La quantité de ye'elimite continue de diminuer jusqu'à 56 jours, bien plus longtemps que pour le ciment 1, bien que peu de d'ettringite et de monosulfoaluminate semblent précipiter après 7 jours par DRX, de même pour l'hydroxyde d'aluminium détecté par ATG (Figure 3-20).

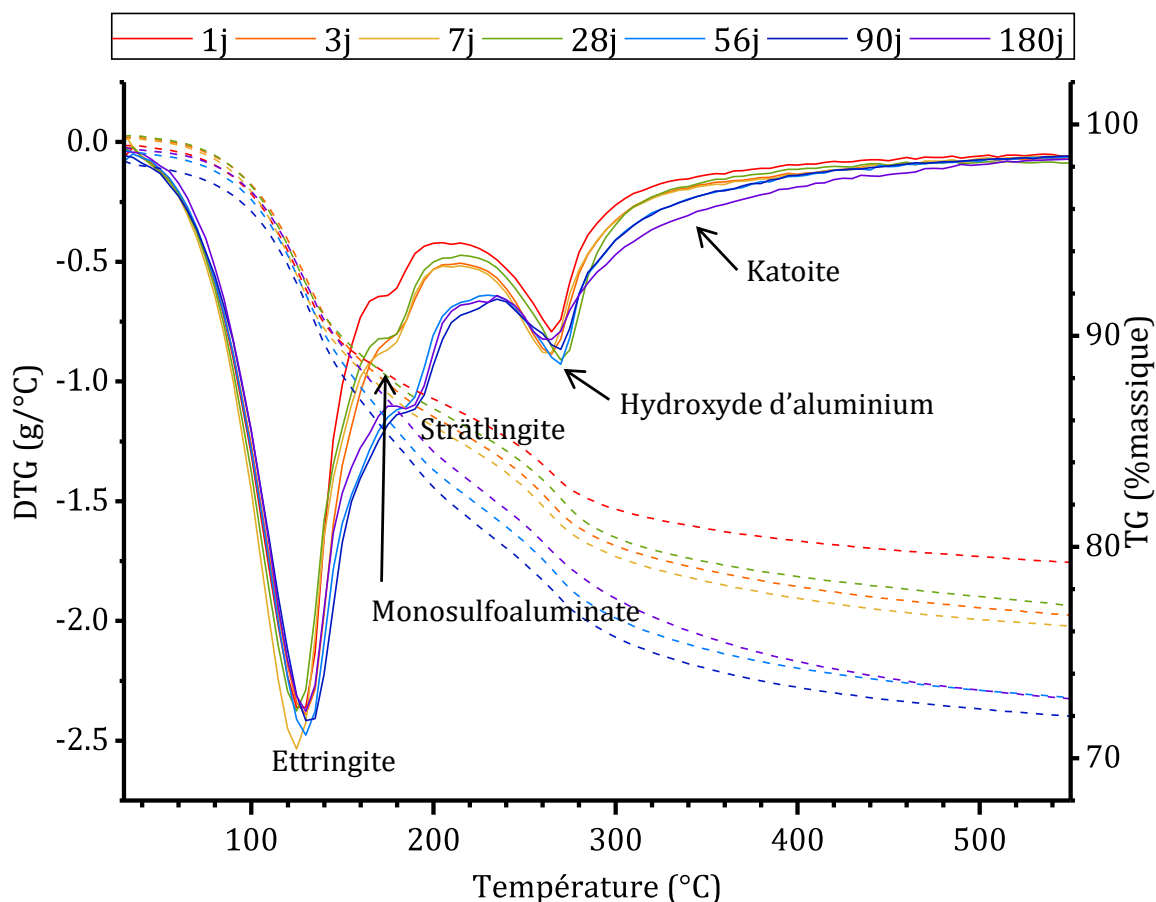


Figure 3-20 : Thermogrammes du ciment 2 au cours de son hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée

À 28 jours cependant, de la strätlingite est visible par les deux méthodes d'analyse (Figure 3-20 et Figure 3-21a), montrant le début de l'hydratation de la bélite et de la ferrite. La bélite s'hydrate dans une assez faible mesure puisque ses pics ne semblent pas diminuer leur intensité avant 56 jours (Figure 3-21b). On peut donc imaginer qu'avant, seule la bélite moins cristallisée que l'on a considéré dans la part d'amorphe (comme expliqué dans la partie I. 1. 1. 2) a réagi pour former de la strätlingite entre 7 et 28 jours d'hydratation. Le ciment ne semble que peu évoluer avant 6 mois d'hydratation. À 6 mois d'hydratation, on observe de plus grandes quantités de strätlingite, ainsi que la formation de katoite (Figure 3-21c) et la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium (Figure 3-20) et de la ferrite qui n'est désormais presque plus détectable (Figure 3-21b). Cependant, contrairement au ciment 1, aucune portlandite n'est détectable pendant les 6 premiers mois d'hydratation du ciment 2, probablement en lien avec la grande quantité d'hydroxyde d'aluminium formée lors de la première semaine, et qui diminue très peu

### Chapitre 3

au cours de l'hydratation (Figure 3-20). Un récapitulatif qualitatif de l'évolution des phases du ciment 2 au cours d'hydratation est présentée plus loin sur la Figure 3-24b.

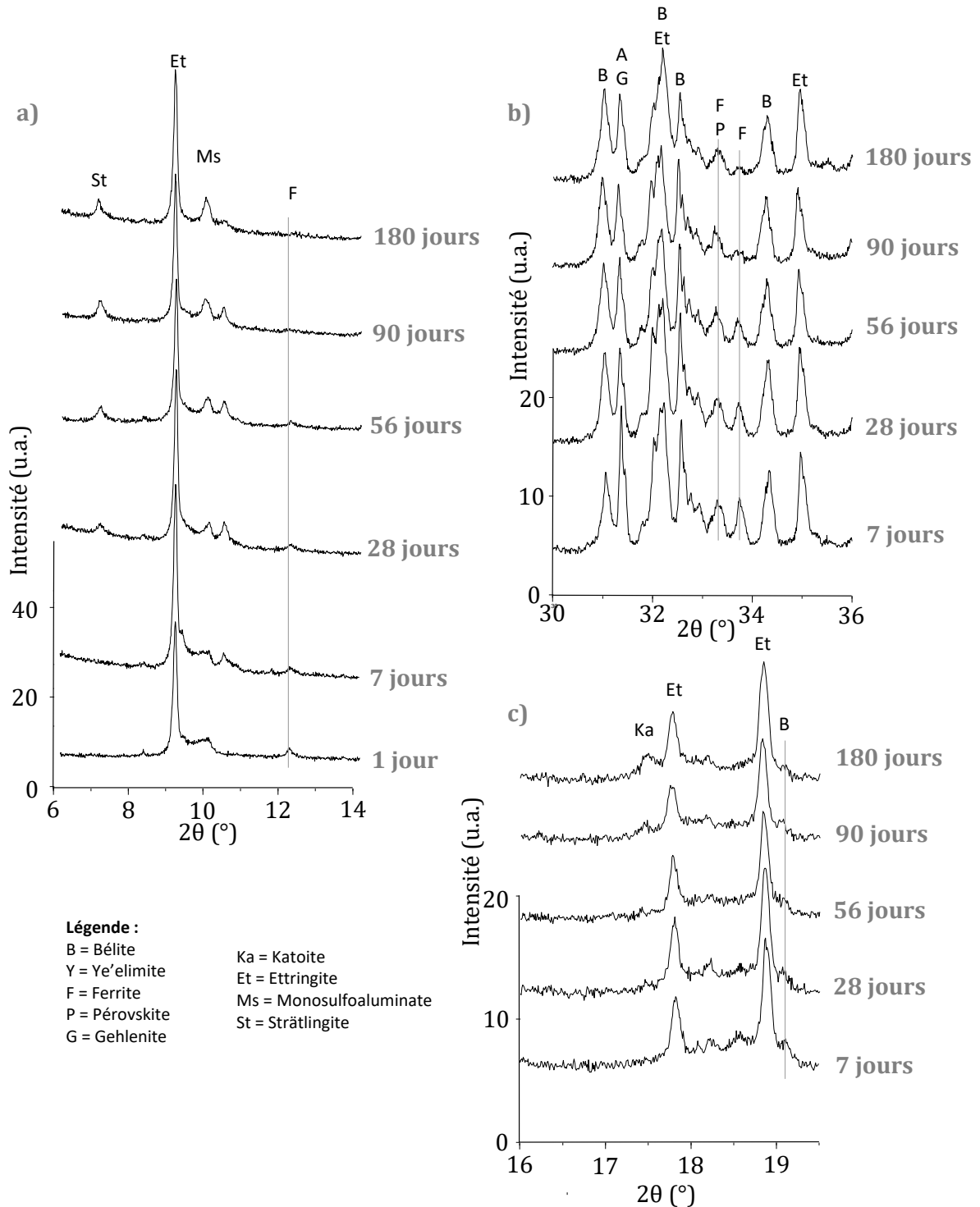


Figure 3-21 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 2 entre 1 jour et 6 mois d'hydratation

### II. 2. 3. Hydratation du ciment 3

Comme décrit précédemment (partie I. 3), le ciment 3 a la particularité de contenir peu de ye'elite et beaucoup de bélite ; nous avons déjà vu dans la partie I. 2. 2 que la bélite et la ferrite commencent à réagir dès le premier jour dans ce ciment, ce qui est nettement plus tôt que dans les deux autres. De plus, à 1 jour d'hydratation, la ye'elite n'est plus du tout détectable, comme le montre la Figure 3-23, et la quantité d'ettringite formée semble du même ordre de grandeur que dans le ciment 1, alors que le ciment 3 contient initialement moins de ye'elite. En plus de l'ettringite, on observe deux monosulfoaluminates, de la même manière que dans le ciment 2 à 7 jours d'hydratation.

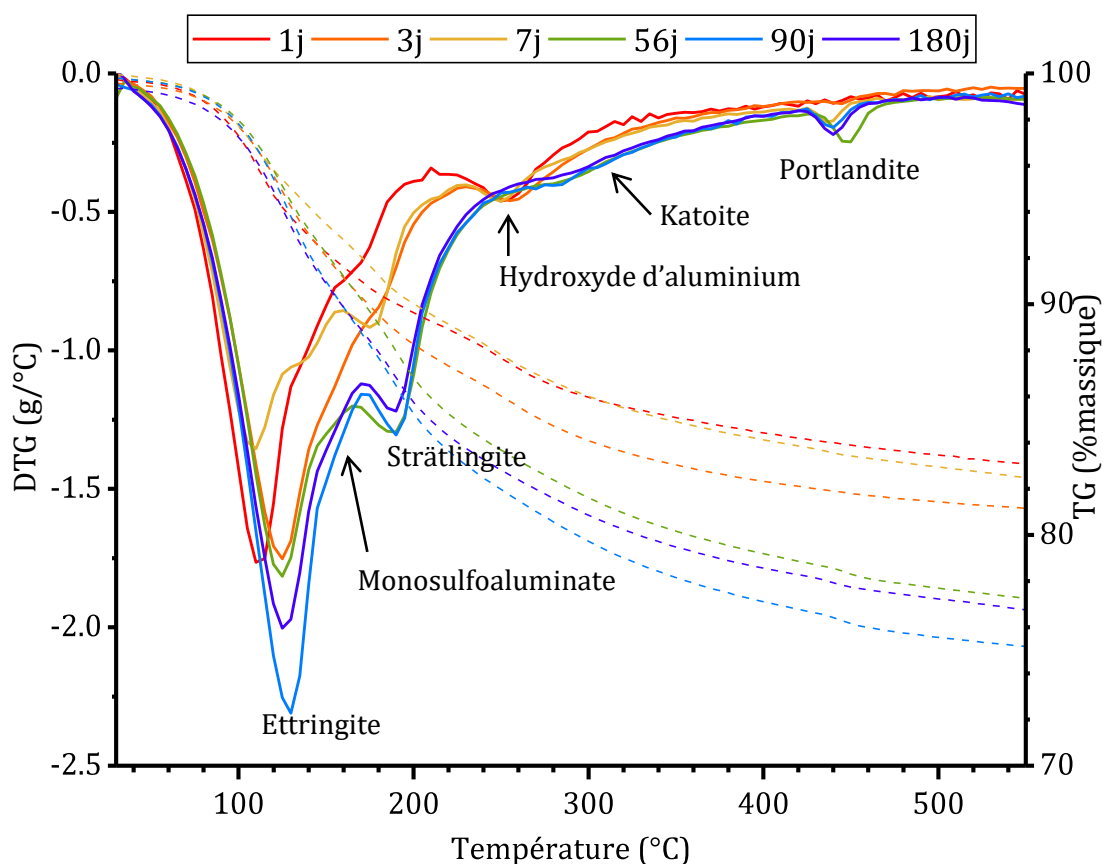


Figure 3-22 : Thermogrammes du ciment 3 pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée. Certains échantillons ont subi une déshydratation liée à une mauvaise conservation avant analyse (faibles pertes de masse avant 200 °C)

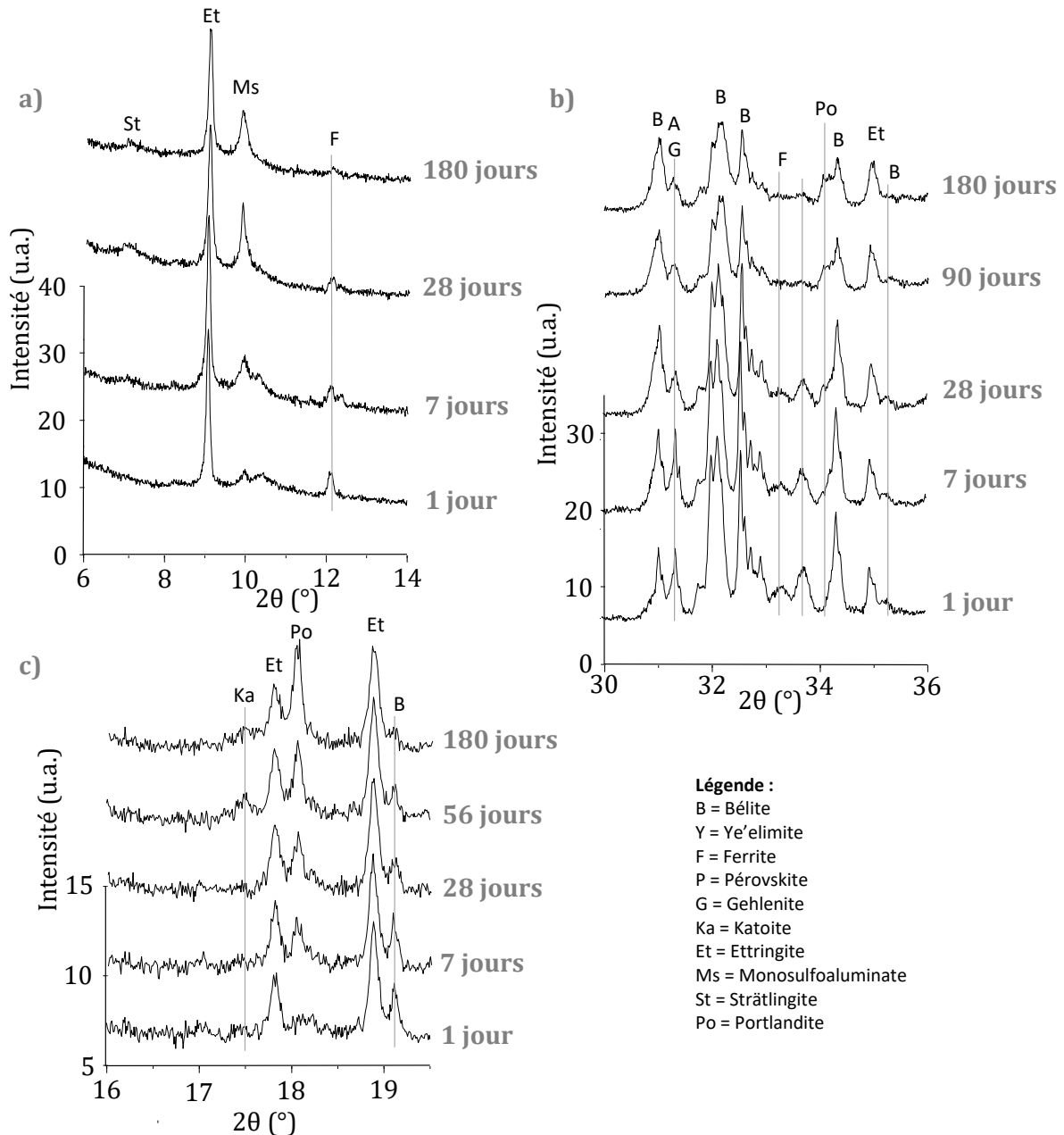


Figure 3-23 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 1 entre 1 jour et 6 mois d'hydratation

À 3 jours d'hydratation, la quantité d'anhydrite semble légèrement diminuer, et l'ettringite semble continuer de précipiter (Figure 3-23a), probablement en lien avec la quantité décroissante de ferrite (Figure 3-23a et b). On détecte également de la strätlingite (Figure 3-23a) à cette échéance, montrant la réactivité de la béélite et de la ferrite qui a commencé dès le premier jour. Dès 7 jours d'hydratation, la présence de portlandite est détectée par les deux méthodes d'analyse (Figure 3-23c et Figure 3-22), suggérant également la présence de C-S-H, alors que ces phases ne sont observées qu'à

partir de 6 mois d'hydratation dans le ciment 1. De plus, la quantité de strätlingite semble continuer d'augmenter (Figure 3-23a). Ceci est en accord avec l'étude thermodynamique de Winnefeld et Lothenbach [144]. Ils ont montré que l'augmentation de la part de bélite dans le système ternaire ye'elimite-anhydrite-bélite peut mener à la formation de portlandite, de C-S-H ainsi que d'hydrogrenat (katoite = hydrogrenat silicaté), en plus de la strätlingite que l'on retrouve même lorsqu'il y a peu de bélite. Le ciment 3 contient une grande quantité de bélite. On suppose que la coexistence de ces phases est liée à des équilibres locaux, issus non plus d'équilibres thermodynamiques, mais de cinétiques d'hydratation localement favorisées. Par ailleurs, au vu des quantités importantes d'aluminium attendues en présence d'hydroxyde d'aluminium, on peut s'attendre à ce que le C-S-H intègre de l'aluminium dans sa structure ( $Al/Si < 0,3$ ) [145].

À 28 jours, la quantité de bélite continue de diminuer (Figure 3-23b), mais aussi celle de l'hydroxyde d'aluminium (Figure 3-22). Au contraire, les quantités de différents hydrates observés précédemment (strätlingite, monosulfoaluminate, portlandite) sont plus importantes qu'à 7 jours.

À 56 jours, la quantité de bélite continue de diminuer, et de la katoite est observée, comme indiqué sur la Figure 3-23c. Les thermogrammes (Figure 3-22) montrent également que l'hydroxyde d'aluminium est totalement consommé, et qu'en plus d'une augmentation de la quantité de portlandite, des pertes de masse continues se font entre 50 et 600°C indiquant peut-être de plus grandes quantités de C-S-H. On observe également une conversion des monosulfoaluminates vers les plus petits angles (Figure 3-23a), montrant qu'ils se déshydratent. La ferrite n'est désormais observable qu'en quantité de traces. Peu de différences sont observées entre 56 jours et 90 jours, la précipitation de strätlingite semble cependant continuer de consommer la bélite. À 6 mois d'hydratation, la quantité de portlandite augmente, et la quantité de bélite diminue ainsi que celle de la strätlingite. La déstabilisation de la strätlingite ne mène pas à une quantité plus importante de katoite.



## Chapitre 3

Ainsi, l'hydratation à long terme des ciments peut être schématisée qualitativement par la Figure 3-24. Pour les trois ciments, la première étape d'hydratation est la conversion de la ye'elinite et de l'anhydrite en ettringite, monosulfoaluminate et hydroxyde d'aluminium. Ensuite, la bélite et la ferrite s'hydratent pour former de la strätlingite, qui sera par la suite déstabilisée, et convertie en katoite, consommant ainsi plus de bélite. Dans le cas des ciments 1 et 3, il a pu être montré que la bélite peut également mener à la précipitation de portlandite. Les cinétiques d'hydratation de la bélite sont bien plus importantes dans le ciment 3.

## Caractérisation et hydratation des matériaux cimentaires

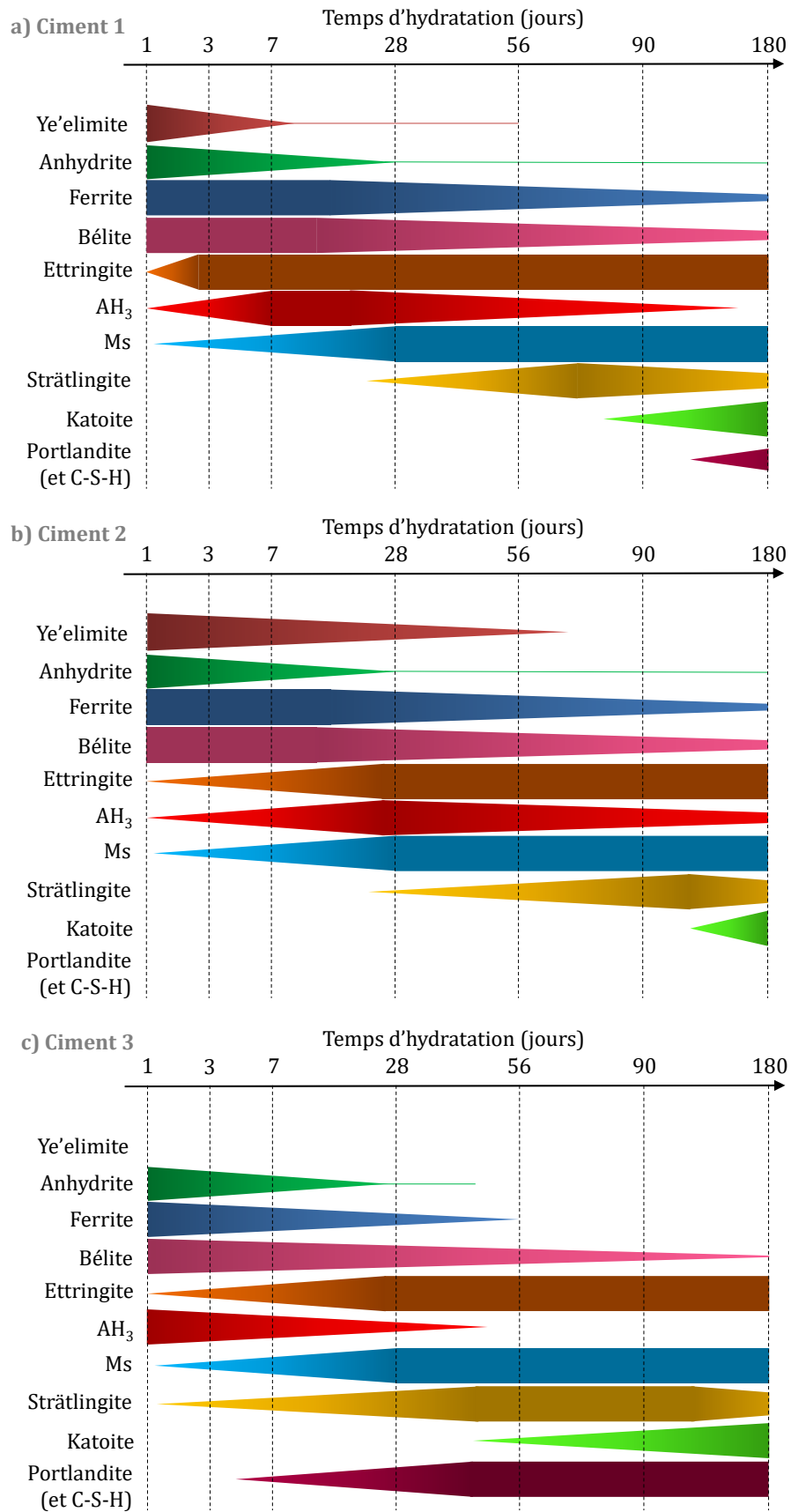


Figure 3-24 : Représentation qualitative de l'évolution des phases en présence au cours de l'hydratation a) du ciment 1, b) du ciment 2 et c) du ciment 3

## II. 2. 4. Effet de la composition du ciment sur son hydratation à long terme et lien avec les propriétés mécaniques

Nous avons donc pu montrer que l'hydratation des trois ciments de cette étude s'hydratent à des rythmes différents, et que la bélite mène à différents produits d'hydratation en fonction de l'âge, mais aussi du ciment considéré.

Notamment, les ciments 1 et 2 qui ont des compositions qui diffèrent principalement par la quantité d'anhydrite (deux fois plus dans le ciment 2), voient leur ye'elinite réagir principalement entre les premières heures et 7 jours d'hydratation. Dans le cas du ciment 1, l'ettringite est formée le premier jour, ensuite seules les phases monosulfoaluminate sont issues de la ye'elinite, alors que le ciment 2 produit de l'ettringite jusqu'à 7 jours, en lien avec la plus importante quantité d'anhydrite qu'il contient [34]. On remarque d'ailleurs sur la Figure 3-25 qui présente les résistances en compression des ciments au cours du temps, que les résistances en compression du ciment 2 continuent d'augmenter jusqu'à 7 jours alors que celles du ciment 1 restent constantes après 1 jour. Cette observation appuie l'idée que les résistances en compression au jeune âge des ciments sulfoalumineux sont principalement liées à la formation d'ettringite [13].

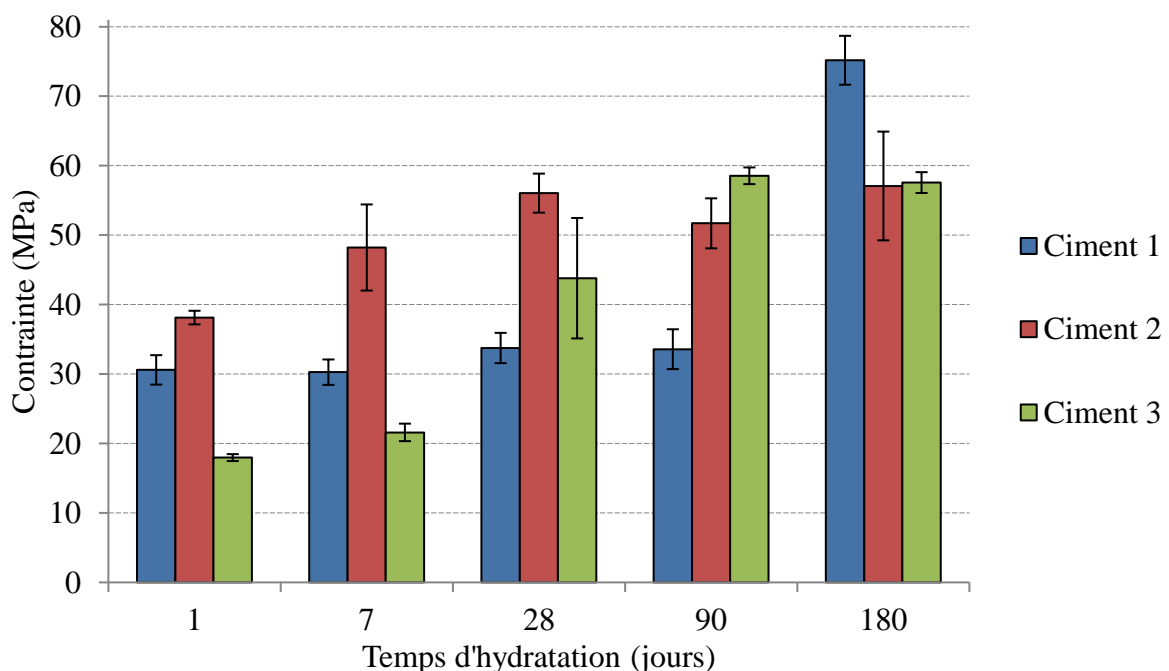


Figure 3-25 : Résistances en compression entre 1 jour et 6 mois des trois ciments

Après, la quantité de ye'elinite semble diminuer lentement jusqu'à 56 jours d'hydratation où elle disparaît dans le cas du ciment 1, alors que des traces sont encore détectées jusqu'à 180 jours dans le ciment 2. Dans le cas du ciment 3, la ye'elinite a totalement été consommée durant le premier jour d'hydratation. Cela peut être expliqué du fait qu'il en contient le moins (17% contre plus de 25% dans les deux autres), mais également par sa cinétique d'hydratation plus rapide en lien avec sa forte teneur en alcalins et avec la distribution granulométrique globalement plus fine, comme abordé dans la partie II. 1. D'autre part dans tous les ciments, le taux d'hydratation des phases monosulfoaluminate (i.e. le nombre de molécules d'eau contenue dans les cristaux) semble diminuer tout au long de l'hydratation, suggérant la possibilité que ces phases servent de réservoir d'eau pour les réactions d'hydratation suivantes.

La réactivité de la bélite semble débuter assez tard pour les ciments 1 et 2 : des premières traces de strätlingite sont observables à partir de 28 jours, alors que pour le ciment 3 cette phase est déjà observée à 3 jours d'hydratation. Dans tous les cas, la strätlingite semble être le premier hydrate formé issu de la bélite. On observe ensuite la déstabilisation de la strätlingite qui engendre la précipitation de katoite : dans le cas des ciments 1 et 3, elle apparaît à 56 jours pour ces deux ciments, alors qu'elle apparaît plus tard pour le ciment 2, entre 90 jours et 180 jours d'hydratation. Le ciment 3, qui contient la plus grande quantité de bélite, semble non seulement voir son hydratation se faire plus tôt, mais différemment : dès 7 jours, on détecte la présence de strätlingite et de portlandite, cette dernière n'est visible qu'à partir de 6 mois d'hydratation dans le ciment 1. La différence de produits d'hydratation a été attribuée à la quantité plus importante de bélite que le ciment 3 contient. De plus, la bélite réagit plus tôt dans ce ciment, cela est attribué à la réactivité plus rapide et plus complète de la ye'elinite. En effet, cette phase est totalement convertie durant les premières 24 heures d'hydratation contrairement aux autres ciments, on peut imaginer que sa dissolution totale a un impact sur la solution interstitielle. Notamment, la présence de sulfates et d'aluminium dans la solution limite la dissolution de la bélite. En l'absence de ye'elinite, on peut attendre qu'il y ait de plus faibles concentrations en ces ions, la bélite peut donc réagir plus tôt, et former des espèces ne contenant pas d'aluminium telles que la portlandite ou les C-S-H.

## Chapitre 3

Concernant la ferrite, dans les trois ciments considérés, sa quantité semble diminuer lentement jusqu'à 56 jours d'hydratation, sans apparition d'hydrates spécifiquement issus de cette phase. Il a donc été déduit qu'une bonne partie des hydrates contenant de l'aluminium, notamment le monosulfoaluminate, la strätlingite et la katoite sont issus de la réactivité de la ferrite, et voient leur aluminium substitué par du fer. En outre, cela expliquerait la largeur des pics des hydrates formés.

Les résistances en compression des différentes pâtes de ciment sont présentées par la Figure 3-25. Dans le cas du ciment 1, les résistances en compression évoluent très peu entre 1 jour et 90 jours, puis elles augmentent drastiquement entre 90 et 180 jours. Cette augmentation peut être corrélée à l'apparition de portlandite, qui, comme mentionné précédemment, est fortement suspectée de co-précipiter avec du C-S-H ; il est généralement admis que ce dernier est l'hydrate qui donne le plus gros apport en résistances mécaniques dans les ciments Portland. Cette hypothèse est appuyée par les gains de résistance en compression du ciment 1 lors de l'apparition de cette phase à 6 mois d'hydratation. De plus, comme le montre la Figure 3-25, les résistances en compression du ciment 3 augmentent fortement entre 3 et 90 jours, cette période étant celle pendant laquelle la quantité de portlandite augmente, alors que l'ettringite a cessé de précipiter après 1 jour. D'autre part, les résistances mécaniques du ciment 2 n'évoluent plus de manière significative après 7 jours, ce qui correspond à l'arrêt de précipitation de l'ettringite. La précipitation la strätlingite et de la katoite ne semble pas être la source d'un apport en résistances dans aucun des trois ciments de cette étude. Il est également intéressant de remarquer que malgré les grandes différences de compositions des ciments 2 et 3, leurs résistances mécaniques sont équivalentes à partir de 90 jours, et qu'elles le restent au moins jusqu'à 6 mois. En effet, les résistances du ciment 2 sont importantes dès le début d'hydratation puis ne sont pas impactées par l'hydratation de la bélite alors que celles du ciment 3 lui sont principalement attribuées. Il serait intéressant de compléter cette étude avec des mesures de porosité au cours de l'hydratation.

## Conclusion

Les différents matériaux cimentaires ont été caractérisés d'abord séparément, ce qui a permis de mettre en avant des différences significatives de composition entre les

clinkers et par conséquent entre les ciments. Le ciment 3 contient beaucoup plus de bélite et beaucoup moins de ye'elimite que les deux autres, et le ciment 2 est le plus riche en ye'elimite. De plus, le ciment 3 est celui dont la distribution granulaire compte le plus de particules submicroniques, et dont le  $D_{max}$  est le plus faible, montrant que ses grains sont globalement les plus fins. Au contraire, le ciment 2 a sa distribution en taille légèrement décalée vers les plus grandes particules, et contient très peu de particules fines. Le ciment 1 semble avoir des propriétés intermédiaires entre les deux autres ciments.

Une brève étude du sulfatage a confirmé que les cinétiques d'hydratation initiales sont accélérées par la présence de quantités croissantes d'anhydrite. De plus, durant les premiers jours d'hydratation du clinker C3, cette étude a pu montrer que la quantité d'anhydrite influe également sur la réactivité de la bélite et de la ferrite.

L'étude de la réactivité à court terme a mis en évidence que les cinétiques d'hydratation sont non seulement régies par la quantité de ye'elimite et d'anhydrite, mais aussi la taille des grains et la quantité d'alcalins. Notamment, le ciment 2 est celui qui contient le plus d'anhydrite, cependant sa période de faible activité est comparable à celle du ciment 1 ; ce comportement est associé au broyage plus grossier ainsi qu'à la plus faible quantité d'alcalin du ciment 2. De plus, au très jeune âge, le ciment 3 est celui qui montre la plus courte période de faible activité et les plus fortes concentrations en ions. Ce comportement a été relié à sa proportion en alcalins plus élevée, et à sa granulométrie globalement plus fine, qui accélèrent la dissolution des phases anhydres.

De plus, le ciment 3 est celui qui contient le moins de ye'elimite. Celle-ci est totalement consommée durant les premières 24 heures, puis dans ce cas la bélite et la ferrite commencent à réagir directement après. Au contraire, le ciment 2 contient le plus de ye'elimite et d'anhydrite, ce qui permet de former le plus d'ettringite. Les plus grandes quantités d'ettringite formées nécessitent plus de temps pour précipiter, elles précipitent durant les 7 premiers jours. La bélite et la ferrite ne commencent à réagir qu'à partir de 28 jours. Le ciment 1 a un comportement intermédiaire, la totalité de son ettringite précipite durant le premier jour, alors que les premiers signes de la réactivité de la bélite sont observés à 28 jours. L'hydratation de la bélite semble se faire seulement après que la majorité de la ye'elimite ait réagi.

## Chapitre 3

À plus long terme, les ciments réagissent plus lentement, la ferrite disparaît avant la bélite dans les trois ciments. Les produits d'hydratation sont d'abord la strätlingite, issue de l'hydroxyde d'aluminium, de la ferrite et de la bélite, puis lorsque celle-ci est déstabilisée, on observe l'apparition de katoïte et, pour les ciments 1 et 3, la portlandite et les C-S-H. Ces derniers hydrates semblent être les seuls dont l'apport mécanique est significatif. Dans le cas du ciment 3, les résistances mécaniques sont principalement apportées par la réactivité de la bélite qui se produit plus tôt que dans les autres ciments. Au contraire, dans le ciment 2 l'intégralité des résistances semblent s'être développées durant la première semaine, au cours de laquelle l'ettringite précipite. La réactivité de la bélite ne semble pas, au cours des 6 premiers mois, lui apporter de résistances. Le ciment 1 quant à lui développe des résistances non négligeables au premier jour, puis on observe un plateau, et un gain de résistances est observé entre 3 et 6 mois d'hydratation lorsque la portlandite précipite.

L'ensemble des effets de la composition et des caractéristiques des ciments qui ont été étudiés sont synthétisés dans la Conclusion générale sur la Figure 0-1.

# Chapitre 4 - Effet de plastifiants sur l'hydratation de ciments BYF

<b>CHAPITRE 4 - EFFET DE PLASTIFIANTS SUR L'HYDRATATION DE CIMENTS BYF .....</b>	<b>135</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>137</b>
<b>I. Hydratation au jeune âge .....</b>	<b>138</b>
I. 1. Effet des plastifiants à différents dosages .....	138
I. 1. 1. Effet du polycarboxylate .....	139
I. 1. 2. Effet du lignosulfonate .....	140
I. 1. 3. Choix du dosage en plastifiants .....	142
I. 2. Réactivité durant les premières heures .....	143
I. 2. 1. Effet du polycarboxylate .....	143
I. 2. 2. Effet du lignosulfonate .....	145
<b>II. Propriétés de la pâte à l'état frais .....</b>	<b>147</b>
II. 1. Effet du lignosulfonate dans les premières minutes d'hydratation .....	147
II. 2. Effet des plastifiants durant la période de faible activité .....	150
II. 2. 1. Effet du polycarboxylate .....	151
II. 2. 1. 1 Seuil d'écoulement et consommation du plastifiant .....	151
II. 2. 1. 2 Conséquences sur la morphologie de l'ettringite formée .....	152
II. 2. 2. Effet du lignosulfonate .....	154
II. 2. 2. 1 Seuil d'écoulement dans les trois ciments .....	154
II. 2. 2. 2 Consommation par les particules du LS à dosage croissant .....	155
II. 2. 2. 3 Consommation du LS au cours du temps .....	156
II. 2. 2. 4 Morphologie de l'ettringite en présence de LS dans les trois ciments .....	157
II. 3. Conclusion sur le lien entre l'hydratation, la fluidité et l'adsorption des plastifiants .....	164
<b>III. Hydratation à plus long terme .....</b>	<b>165</b>
III. 1. Effet du polycarboxylate .....	165
III. 2. Effet du lignosulfonate .....	171
III. 2. 1. Effet du lignosulfonate sur le ciment 1 .....	171
III. 2. 2. Effet du lignosulfonate sur le ciment 2 .....	178



## Chapitre 4

III. 2. 3. Effet du lignosulfonate sur le ciment 3.....	182
III. 2. 4. Discussion sur l'hydratation à long terme en présence de plastifiants .....	186
<b>Conclusions.....</b>	<b>187</b>

## Introduction

Dans ce chapitre, nous aborderons l'effet de deux plastifiants sur l'hydratation et les propriétés rhéologiques des ciments BYF. Les plastifiants et superplastifiants sont des polymères hydrosolubles introduits dans les matériaux cimentaires de manière à leur conférer une meilleure ouvrabilité en présence d'une même quantité d'eau, ou à diminuer la quantité d'eau en conservant leur ouvrabilité. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à des plastifiants de deux familles : un lignosulfonate, et un polycarboxylate, dont les structures chimiques sont présentées sur la Figure 4-1. Les lignosulfonates sont les plus anciens plastifiants utilisés dans le béton – depuis les années 1930, ils sont issus de la sulfonation de sous-produits de l'industrie papetière [146]. Ils sont encore couramment utilisés car ils ont l'avantage d'être peu chers. Cependant ils nécessitent d'être utilisés dans de plus grandes quantités que les plastifiants plus récents qui les dépassent en termes de performance. Les polycarboxylates ont été introduits dans les années 1980 par le Professeur Hirata, ils sont très utilisés car très modulables au niveau de leur structure chimique ce qui leur confère des propriétés optimisées. C'est la famille de plastifiants et superplastifiants qui présente les meilleures performances.

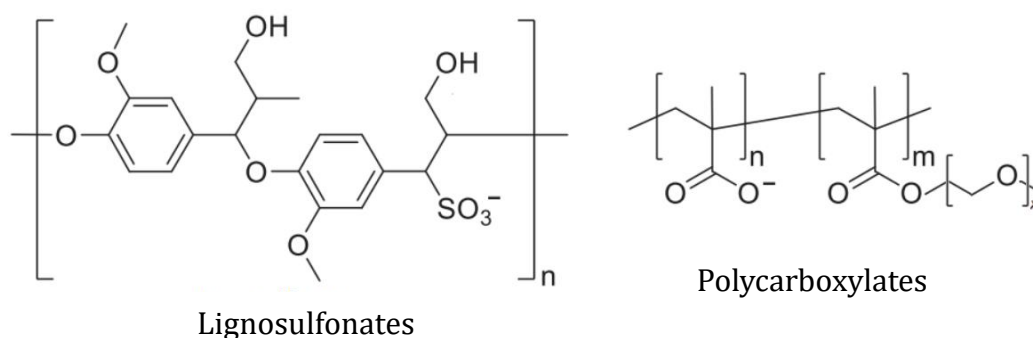


Figure 4-1 : Exemples de structure chimique de lignosulfonates et polycarboxylates

Très peu d'études ont été publiées sur l'effet de ces types d'adjuvants sur l'hydratation de ciments sulfoalumineux-bélitiques [4,93,94,106–109]. Dans ce chapitre, l'effet d'un lignosulfonate (LS) et d'un polycarboxylate (PC) commerciaux, couramment utilisés dans le ciment Portland ont été étudiés sous différentes perspectives. Nous nous

sommes tout d'abord intéressés à leurs effets sur l'hydratation au premier jour. Ensuite, l'effet des plastifiants sur la pâte à l'état frais a été étudié, de manière à déterminer l'impact sur la fluidité (propriété rhéologique) les mécanismes associés à celle-ci ainsi qu'au retard d'hydratation. Pour finir, on s'est intéressé à l'effet des plastifiants sur le ciment à plus long terme, notamment sur l'hydratation et les résistances mécaniques jusqu'à 6 mois d'hydratation.

Le polycarboxylate (PC) a été étudié sur le ciment 1, car il a été montré dans le Chapitre 3 que ce dernier a une composition et une hydratation intermédiaire parmi les trois ciments de cette étude. L'effet du lignosulfonate (LS) a été étudié dans les trois ciments de l'étude, de manière à s'intéresser non seulement à l'effet du LS sur les ciments, mais aussi à l'influence de la composition du ciment sur l'effet du LS.

# **I. Hydratation au jeune âge**

## **I. 1. Effet des plastifiants à différents dosages**

Il est largement connu que les plastifiants peuvent retarder l'hydratation du ciment [111]. Généralement, deux hypothèses sont émises pour expliquer ce retard [101,102,111]. La première consiste en la complexation du plastifiant avec un ion en solution, ce qui augmente l'indice de sursaturation d'un ou de plusieurs hydrates, retardant leur précipitation. La seconde consiste en la création d'une barrière de diffusion par le plastifiant lors de son adsorption à la surface des particules. Celle-ci peut, d'une part, limiter la dissolution des phases anhydres, et d'autre part, limiter la nucléation et/ou la croissance des phases hydratées, retardant ainsi l'hydratation. Ces mécanismes ont été développés dans le Chapitre 1 partie II. 2. 3. 2.

En première approche pour étudier l'effet des dispersants sur l'hydratation du ciment, les courbes calorimétriques en présence de différentes quantités de ces adjuvants ont été mesurées à 25°C. Pour rappel, dans le cadre de cette thèse, tous les dosages en adjuvant sont exprimés en pourcentage massique d'extrait sec par rapport au ciment anhydre.

### I. 1. 1. Effet du polycarboxylate

Les résultats de calorimétrie isotherme obtenus pour le ciment 1 en présence de polycarboxylate (PC) sont présentés sur la Figure 4-2. On observe que l'ajout de PC retarde l'hydratation du ciment 1, avec un retard clairement proportionnel à la quantité de PC ajoutée. Les deux pics d'hydratation sont retardés avec une légère diminution de leur intensité ; cependant, après 20 h, la chaleur d'hydratation est équivalente pour tous les dosages étudiés. D'autre part, lorsque le PC est introduit à des dosages supérieurs à 0,06 %, on observe visuellement la sédimentation des particules de ciment. En effet, le mélange ne mène plus à une pâte mais à un mélange bi-phasique, montrant une déstabilisation et donc une incompatibilité entre le polycarboxylate et le ciment BYF pour ces plus hauts dosages. Une hypothèse pour expliquer ce comportement pourrait être que les répulsions engendrées par ces grandes quantités de PC sont tellement importantes que la suspension en est déstabilisée [147]. Les particules ne forment plus un réseau ; une grande partie d'entre elles sédimentent, alors que les autres restent en suspension dans une plus grande quantité d'eau, au-dessus.

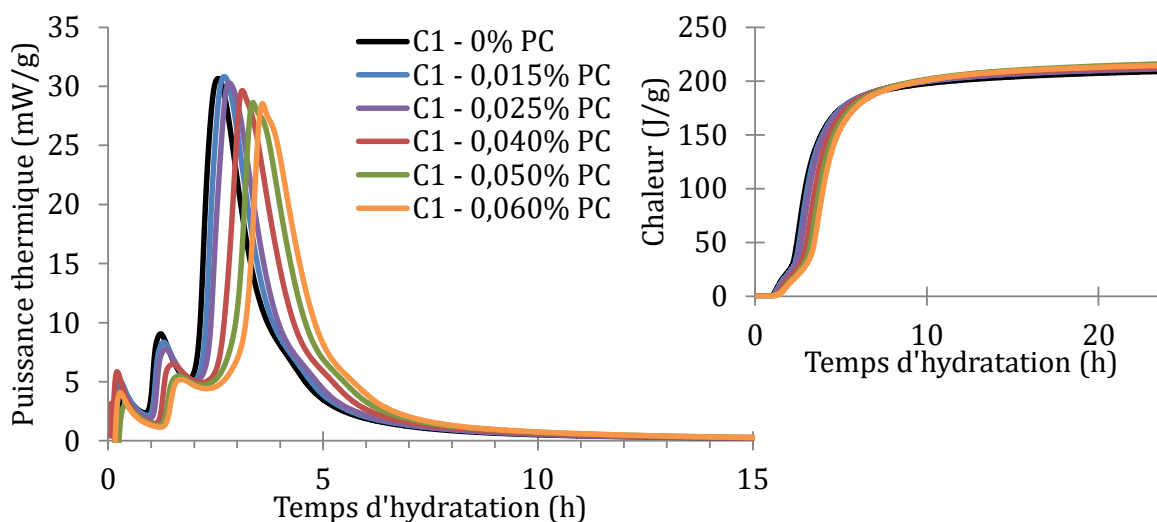


Figure 4-2 : Courbes de calorimétrie isotherme (25 °C) du ciment 1 hydraté en présence de différentes concentrations de polycarboxylate PC

### **I. 1. 2. Effet du lignosulfonate**

Les résultats obtenus par calorimétrie isotherme des ciments en présence de différents dosages en lignosulfonate sont présentés sur la Figure 4-3. Au premier abord, l'effet du LS sur l'hydratation semble plus complexe que celui du PC.

En effet, dans le cas du ciment 1 (Figure 4-3a), les faibles dosages en LS (0,05 %, 0,1 %) provoquent l'augmentation de l'intensité du second pic d'hydratation sans modifier (ou très légèrement) le temps d'hydratation pour lequel il apparaît. Les faibles dosages provoquent donc une précipitation d'ettringite plus importante en début d'hydratation. Pour des dosages plus importants (à partir de 0,2 % LS), la période de faible activité thermique est allongée, l'hydratation du ciment est retardée. Plus le dosage augmente, plus cette durée est longue, pouvant retarder le début d'hydratation du ciment de plus de 20 heures pour de très forts dosages (1 % et plus). Le second pic d'hydratation devient plus large, avec une pente initiale qui est plus importante qu'en l'absence d'adjuvant, puis diminue avec le dosage. Cela suggère qu'après l'allongement de la période de faible activité, la précipitation d'ettringite est d'abord favorisée par la présence de lignosulfonate dans le milieu, puis elle se fait plus lentement. Le troisième pic semble ensuite légèrement moins intense et également plus allongé, montrant que la précipitation d'hydrates devient plus lente après « l'impulsion » du second pic.

La Figure 4-3b montre, pour les dosages étudiés, un effet du LS sur le ciment 2 du même type que les effets des forts dosages sur le ciment 1. En effet, la période de faible activité thermique est allongée, puis le second pic est plus intense et dans la continuité du troisième pic, ce dernier devenant moins intense et plus allongé dans le temps. Cependant, dans le cas du ciment 2, des quantités moindres de lignosulfonate suffisent à allonger la période de faible activité : par exemple, 0,1 % LS retarde le début du second pic à plus de 2 heures d'hydratation, alors que pour le ciment 1, 0,3 % à 0,4 % LS sont nécessaires pour un tel retard.

## Effet de plastifiants sur l'hydratation de ciments BYF

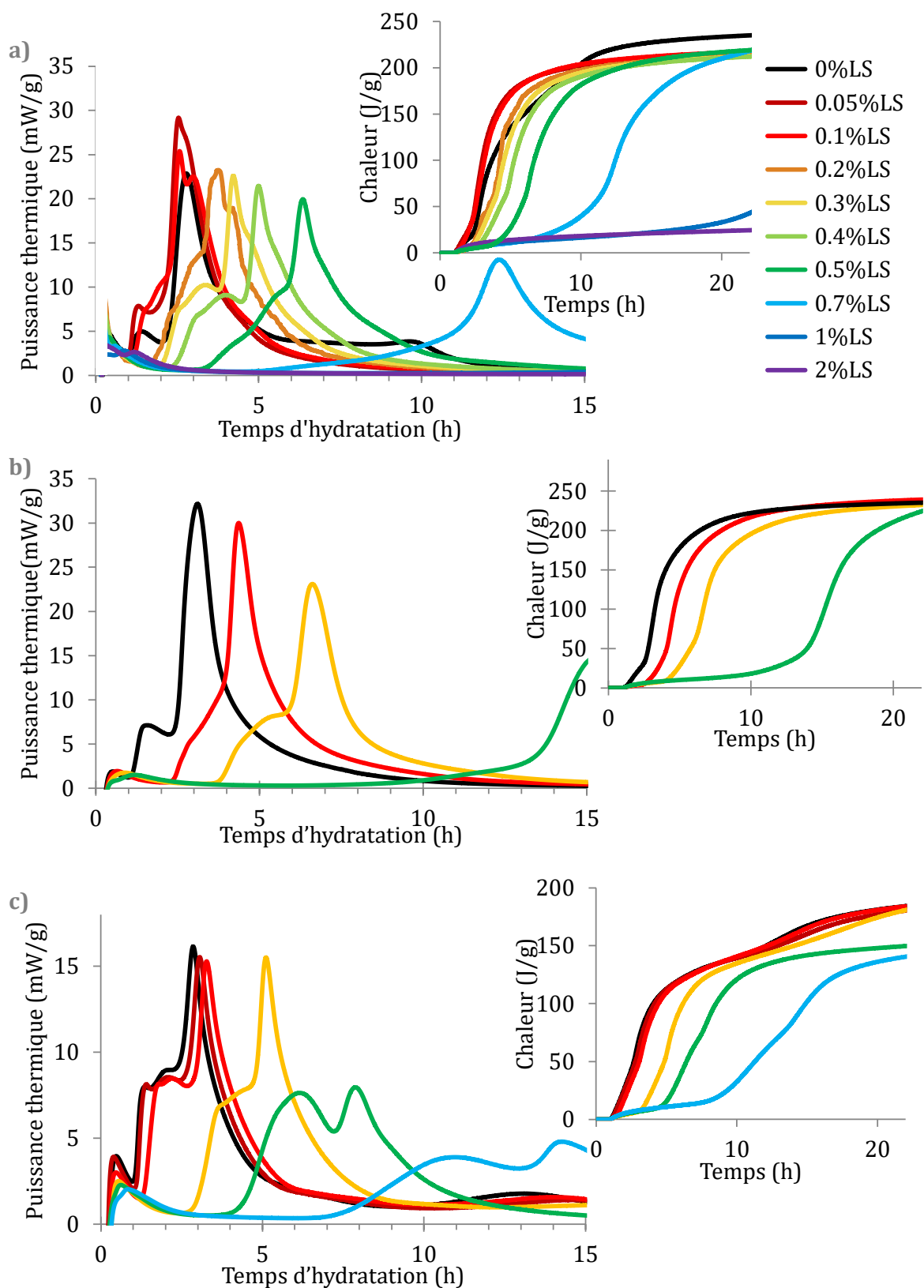


Figure 4-3 : Courbes de calorimétrie isotherme (25 °C) des ciments contenant différentes quantités de lignosulfonate a) ciment 1, b) ciment 2, c) ciment 3. Les ordonnées pour le ciment 3 ont des échelles différentes des deux autres

Le ciment 3 (Figure 4-3c), montre une accélération du début d'hydratation pour 0,05 % LS moins marquée que pour le ciment 1, mais une cinétique d'allongement de la période d'induction similaire pour les dosages étudiés. Pour les plus forts dosages, les tendances sont les mêmes : allongement de la période d'induction, puis un rallongement de la période principale d'hydratation avec des pics moins intenses et plus allongés dans le temps. D'autre part, le quatrième pic d'hydratation, attribué dans le Chapitre 3 partie I. 2. 2 à la réactivité de la bélite et de la ferrite, semble légèrement retardé pour les faibles dosages, et bien plus retardé pour les plus hauts dosages (il n'est plus visible durant les 40 premières heures d'hydratation à partir du dosage de 0,5 %).

Après 20 h d'hydratation, la chaleur d'hydratation du ciment 1 devient équivalente pour les dosages entre 0,05 % et 0,7 % LS, inférieure à la chaleur d'hydratation du ciment seul à la même échéance. Cela suggère que globalement, le LS limite l'hydratation du ciment 1 durant le premier jour. Une diminution de la chaleur d'hydratation est également observée dans le ciment 3 pour les forts dosages (0,5 % et 0,7 % LS) ; cependant les faibles dosages (< 0,5 % LS) montrent une chaleur équivalente à celle de la référence après 1 jour. C'est également le cas pour le ciment 2 pour l'ensemble des dosages étudiés.

Ainsi, les deux plastifiants semblent avoir un comportement différent, en effet le PC semble allonger la période de faible activité sans affecter la chaleur dégagée lors de la période principale d'hydratation, alors que le LS semble avoir un effet plus complexe et dépendant de la nature du ciment. Notons également que le PC est utilisé dans des dosages environ 10 fois plus faibles que le LS.

### **I. 1. 3. Choix du dosage en plastifiants**

D'autre part, les résultats de calorimétrie sus-décrits ont permis de déterminer les dosages en plastifiants qui ont été étudiés de façon plus détaillée par la suite. Le dosage en PC sera de 0,05 %, de manière à étudier un système dont l'hydratation est bien retardée, mais sans être trop proche des dosages qui déstabilisent la suspension. Concernant le lignosulfonate, pour le ciment 1, les dosages de 0,1 % et 0,5 % ont été choisis respectivement pour l'effet accélérateur et l'effet retard prononcé du LS à ces dosages. Pour les deux autres ciments, des dosages pour lesquels le retard est équivalent

au ciment 1 retardé avec 0,5 % (période d'induction de l'ordre de 3-4 heures) ont été choisis : 0,3 % pour le ciment 2 et 0,5 % pour le ciment 3.

## **I. 2. Réactivité durant les premières heures**

Afin de mieux comprendre l'effet du polycarboxylate et du lignosulfonate étudiés sur l'hydratation au très jeune âge, l'évolution de la composition minéralogique liée aux dégagements de chaleur précédemment présentés a été mesurée par DRX in situ. Afin de ne pas multiplier les systèmes d'études et puisque les effets mesurés par calorimétrie sont peu différents d'un ciment à l'autre, il a été choisi de ne faire ces mesures que sur le ciment 1, seul ciment dans lequel le polycarboxylate a été étudié. Puisque le lignosulfonate accélère l'hydratation pour de faibles dosages et la retarde pour de plus forts dosages, deux dosages ont été étudiés : 0,1 % et 0,5 %. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-4 et la Figure 4-5. Bien que les résultats sur le ciment 1 seul aient été présentés dans le Chapitre 3 partie II. 1. 1, ils sont repris ici en tant que référence, pour plus de clarté. On remarque que certains résultats de l'analyse Rietveld montrent une évolution de la quantité de ferrite (assez chaotique selon l'échantillon), cependant les intensités des pics de la ferrite sur les diffractogrammes ne changent pas. Ceci est un artefact dû aux changements importants de ligne de base au cours du temps de l'analyse DRX. Le reste des évolutions observées sont cohérentes avec les diffractogrammes. Rappelons que, comme expliqué dans le Chapitre 3 partie II. 1. 1, seules les évolutions de compositions sont considérées à travers ces figures, pas leurs valeurs absolues.

### **I. 2. 1. Effet du polycarboxylate**

Dans le cas du polycarboxylate (Figure 4-4b), en début d'hydratation la ye'elinite et l'anhydrite se dissolvent, ce qui permet la précipitation immédiate d'ettringite et de gypse. Ce comportement avait été observé dans la référence (Figure 4-4a), cependant le gypse est détecté jusqu'à plus de 3 heures d'hydratation, alors qu'il est très rapidement dissout dans la référence (moins d'une heure, Figure 4-4a). L'anhydrite ne semble pas se dissoudre tant qu'il reste du gypse, en accord avec sa dissolution très lente à ce stade. De plus, en présence de PC, la précipitation d'ettringite est plus lente mais le schéma d'hydratation reste le même : après une période de faible activité thermique (ici,



2 heures), sa précipitation est accélérée, ce qui cause le second pic thermique. Puis une seconde accélération de sa précipitation, plus intense, est observée en accord avec la diminution de la quantité de gypse et de ye'elite, et cause le troisième pic d'hydratation, bien plus intense que le second. Rapidement après le début de ce pic, le gypse n'est plus détecté. L'anhydrite ne se dissout pas plus rapidement, ce qui semble provoquer une décélération de la précipitation d'ettringite, et la précipitation de monosulfoaluminate.

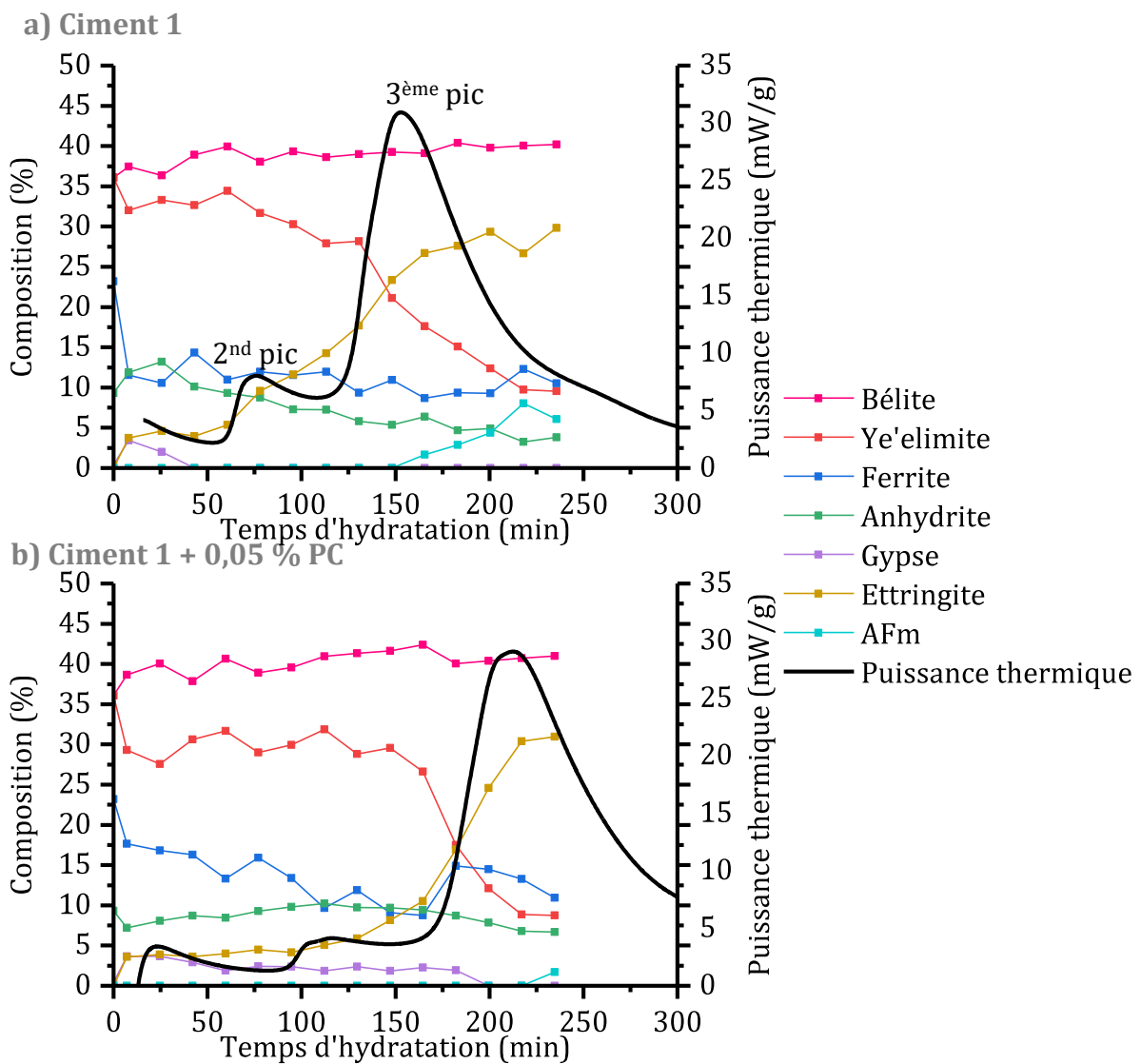


Figure 4-4 : Evolution de la composition et de la puissance thermique durant les premières heures d'hydratation a) du ciment 1, b) du ciment 1 en présence de 0,05 % de polycarboxylate

## I. 2. 2. Effet du lignosulfonate

Les résultats obtenus en présence de LS sont présentés sur la Figure 4-5. Dans le cas du ciment 1 hydraté en présence de 0,1 % LS (Figure 4-5b), le gypse précipite également instantanément et reste dans le milieu plus longtemps que dans la référence, cependant l'ettringite n'est pas détectée avant 40 minutes d'hydratation. Cela implique qu'à ce dosage, le lignosulfonate a clairement un effet soit sur la précipitation de l'ettringite, soit sur la dissolution de la ye'elinite, ou les deux. Il faut cependant nuancer cette affirmation car bien qu'elle soit reproductible (mesuré 3 fois), la détection de l'ettringite en début d'hydratation dans les autres échantillons n'est pas totalement évidente, les pics observés ressortent à peine du bruit du signal mesuré.

La ye'elinite se dissout ensuite en même temps que le gypse, permettant à l'ettringite de précipiter massivement – et même plus rapidement que dans la référence. Cette réaction provoque le second pic d'hydratation, plus intense en présence de 0,1 % LS comme décrit dans la partie I. 1. L'intensification de la précipitation d'ettringite par des lignosulfonates a déjà été observée dans le cadre d'études sur le ciment Portland [99,114,115]. Dès que le gypse n'est plus en solution, l'anhydrite se dissout, permettant à l'ettringite de continuer de précipiter, et lorsque son taux de précipitation ralentit, le monosulfoaluminate commence à précipiter. Ces différentes étapes sont visibles sur la courbe de puissance thermique.

En présence de 0,5 % LS, l'hydratation du ciment se fait plus lentement, comme en témoigne la longueur de la Figure 4-5c. Contrairement à ce qui a été observé dans l'échantillon contenant 0,1 % LS, l'ettringite est détectée dès le début de l'hydratation ; de plus le gypse précipite en de plus faibles quantités et moins de temps s'écoule avant sa disparition du milieu ( $\approx$  1 heure). La quantité de ye'elinite diminue lentement et l'ettringite précipite lentement jusqu'à 200 minutes d'hydratation, temps à partir duquel une légère diminution de la quantité d'anhydrite est observée, marquant le début de l'activité thermique. La précipitation d'ettringite reste cependant plus lente que dans les autres systèmes étudiés précédemment. Ensuite, bien qu'il reste de l'anhydrite dans le milieu, la précipitation du monosulfoaluminate commence 1 heure après, montrant la déplétion des sulfates. Le temps durant lequel la précipitation d'ettringite et de monosulfoaluminate est assez significative pour qu'il y ait une activité thermique est

bien plus long que celui de la référence ainsi que celui du dosage plus faible (0,1 %). Les quantités formées semblent également moins importantes.

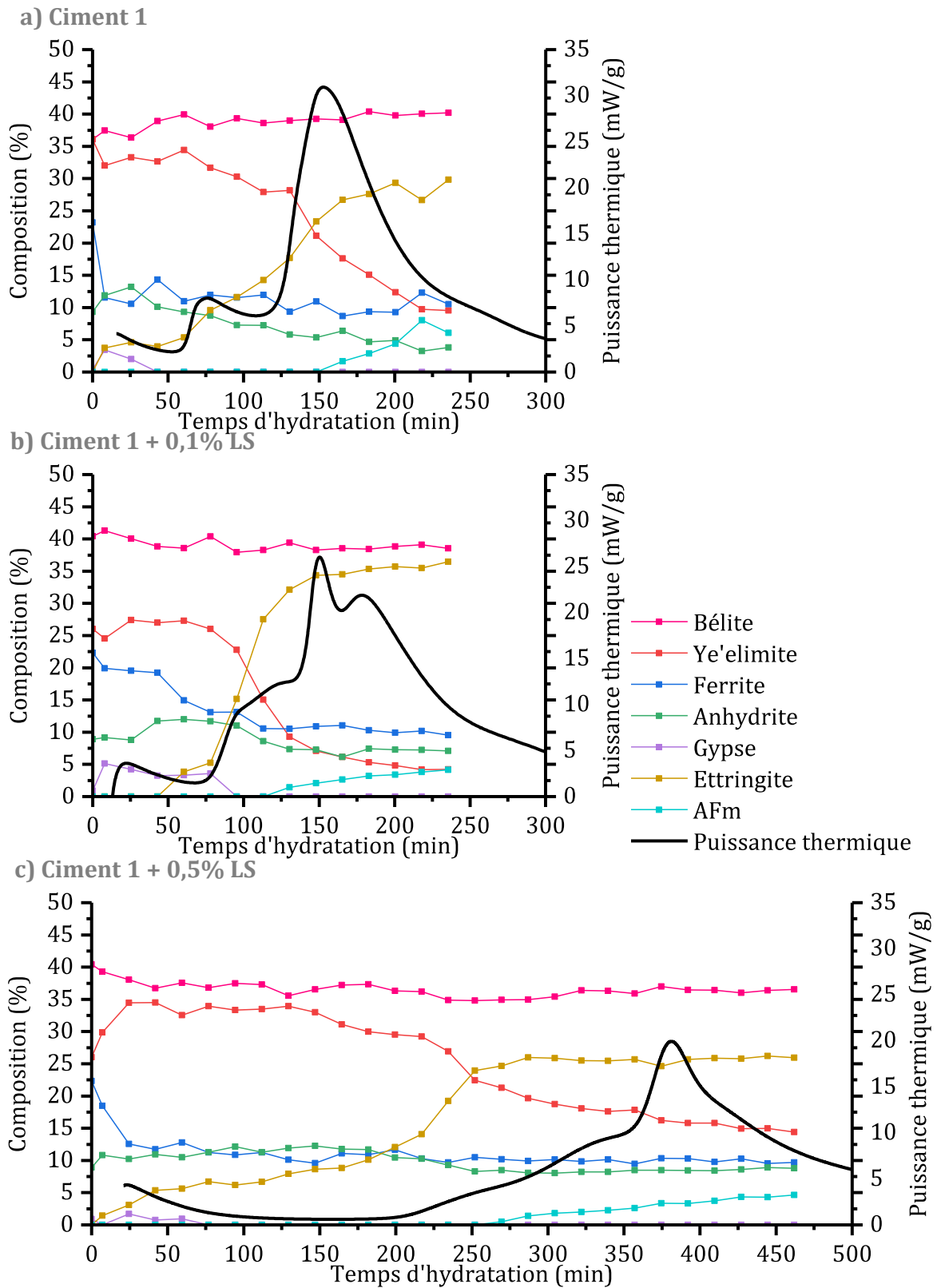


Figure 4-5 : Evolution de la composition et de la puissance thermique durant les premières heures d'hydratation du ciment 1 a) sans LS, b) avec 0,1 % LS, c) avec 0,5 % LS

## **II. Propriétés de la pâte à l'état frais**

L'effet du plastifiant sur l'ouvrabilité de la pâte a été évalué par la mesure de son seuil d'écoulement. En effet, l'aptitude du matériau cimentaire à s'écouler peut être associée à cette grandeur rhéologique [78]; c'est pourquoi elle a été mesurée en fonction du dosage en plastifiant. De plus, comme développé dans le Chapitre 1 partie II. 2. 3, le mécanisme principal de fluidification des suspensions par les plastifiants consiste en leur adsorption sur les particules. Cette adsorption modifie les propriétés de surface des particules et leur confère des forces de répulsion électrostatiques et/ou stériques qui engendrent la fluidification. L'adsorption du plastifiant a donc été quantifiée. Dans ce but, la méthode de déplétion a été employée, elle consiste à quantifier le polymère restant en solution après centrifugation de la pâte. Cette méthode ne permet cependant pas de différencier la partie de polymère adsorbée de celle piégée dans les hydrates (formation potentielle d'organo-minéraux [98], abordée notamment dans le Chapitre 1 partie II. 2. 2. 2, nous ne parlerons donc pas de plastifiant adsorbé mais de plastifiant consommé par les particules.

### **II. 1. Effet du lignosulfonate dans les premières minutes d'hydratation**

La contrainte seuil et l'isotherme de consommation du LS dans le ciment 1 ont été mesurées en tout début d'hydratation, entre 5 et 10 min, de manière à caractériser ce qu'il se passe dès la mise en contact entre les grains de ciment et la solution de LS. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-6. Les résultats de rhéologie (Figure 4-6a) montrent que le LS diminue drastiquement la contrainte seuil entre 0 et 0,2 % LS. De plus, la pâte ne présente plus de contrainte seuil à partir d'un dosage de 0,2 % LS. Il peut être noté que malgré le fait que la contrainte devient négligeable, la pâte conserve un comportement légèrement rhéo-fluidifiant.

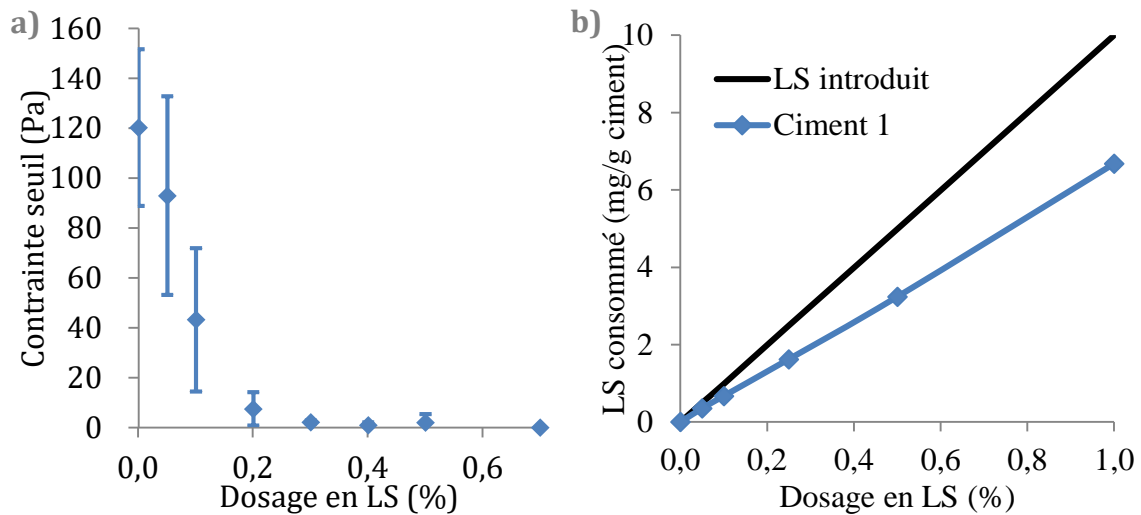


Figure 4-6 : Effet du dosage LS sur a) la contrainte seuil et b) sa consommation dans le cas du ciment 1 hydraté 10 min

D'autre part, la Figure 4-6b montre que la consommation du LS est proportionnelle à son dosage, et ne semble pas diminuer à de hauts dosage (jusqu'à 1 %). De plus, entre 65 et 72 % du LS est consommé, montrant une affinité relativement bonne avec les particules. La diminution de la contrainte seuil est donc due à l'adsorption du LS sur les particules de ciment, qui induit des répulsions électro-stériques [105].

On remarque que le dosage pour lequel la contrainte seuil devient quasiment nulle (0,2 % LS) correspond au dosage pour lequel il y a un allongement de la période de faible activité, comme montré précédemment dans la partie I. 1. 2. Cette observation est en accord avec le mécanisme identifié par Marchon et al. [148] dans le cas de l'addition directe de polycarboxylates dans du ciment Portland. Les auteurs ont observé dans le ciment Portland que pour de faibles dosages en superplastifiant, le temps auquel les phases silicatées commencent à s'hydrater n'est pas modifié, alors que de plus forts dosages en superplastifiants retardent cette hydratation. Ils ont associé ce phénomène à l'adsorption préférentielle des superplastifiants sur les différentes phases du ciment. En effet, pour de faibles dosages, ils ne s'adsorbent qu'à la surface des phases aluminates, et principalement l'ettringite. Pour de plus forts dosages, ils s'adsorbent également à la surface des phases silicatées, empêchant ainsi leur dissolution, ce qui engendre leur retard d'hydratation.

Dans le cas du LS ajouté dans le ciment BYF de cette étude, le mécanisme proposé est illustré par la Figure 4-7. Pour de faibles dosages (< 0,2 %), le plastifiant est

principalement consommé par la formation d'ettringite. En effet, l'ettringite est l'espèce dont le potentiel de surface est le plus élevé, permettant une adsorption préférentielle des molécules chargées négativement comme les plastifiants [84–89]. Cela disperse les particules, diminuant ainsi la contrainte seuil, mais ne rallonge pas la période de faible activité thermique ; dans le cas du LS, cela accélérerait même l'hydratation après une période de faible activité similaire ; ce comportement sera discuté ci-après. Arrive ensuite un dosage (0,2 – 0,3 %) à partir duquel la surface de l'ettringite est saturée, et diminue ainsi la contrainte seuil à une valeur nulle. À de plus hauts dosages, le plastifiant s'adsorbe donc sur l'ettringite jusqu'à saturation, et s'adsorbe également sur les phases anhydres, ce qui inhibe leur dissolution, résultant en l'allongement de la période de faible activité. Une explication pour le prolongement de la période principale d'hydratation serait la réorganisation lente des polymères, et donc leur désorption lente depuis les phases anhydres vers l'ettringite formée. L'adsorption du LS sur les hydrates et les anhydres permet la dispersion de l'ensemble des particules, et la diminution du seuil d'écoulement à une valeur nulle.

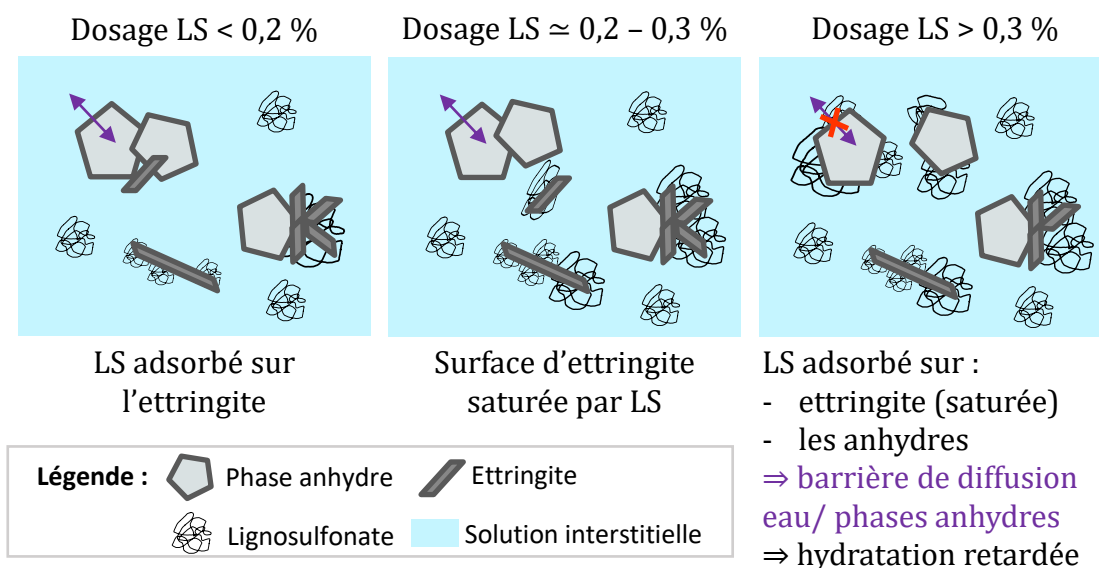


Figure 4-7 : Représentation schématique du mode d'action du lignosulfonate

Il a été mentionné précédemment que, durant la période d'accélération, de faibles dosages en LS mènent à une précipitation plus massive d'ettringite. Ceci est cohérent avec les observations de Bishop et Barron [102], qui ont observé que les sucres

(présents à plus de 14 % dans LS) ainsi que les lignosulfonates favorisent la formation d'ettringite. Dans le cas des sucres, cette accélération a été corrélée à la capacité du sucrose à chélater les ions  $\text{Ca}^{2+}$ , favorisant ainsi la dissolution du sulfate de calcium et donc la présence d'ions sulfate qui participent à la précipitation de l'ettringite. Lorsque l'ettringite commence à se former, le LS s'adsorberait à sa surface, rendant les ions initialement chélatés disponibles pour précipiter sous forme d'ettringite. De plus, ils ont suggéré que les lignosulfonates ont la capacité de faire un site de nucléation-croissance pour la formation d'ettringite via l'intégration des fonctions sulfonates dans la structure cristalline de l'ettringite. Cependant dans leur cas, la précipitation d'ettringite se fait plus rapidement en présence de sucres et de lignosulfonate, alors que dans le cas des ciments BYF en présence de LS, la période de faible activité thermique reste la même que sans LS. Les mécanismes dans le Portland et dans le BYF sont donc différents.

### **II. 2. Effet des plastifiants durant la période de faible activité**

Afin d'avoir des mesures plus représentatives de l'état de la pâte durant la période de faible activité thermique, les mesures ont été faites à 40 minutes d'hydratation. En effet, il a été montré dans la partie I que dans la majorité des systèmes d'étude, une précipitation d'ettringite se fait lors de l'étape du mouillage des grains. Différents auteurs ont étudié l'effet de superplastifiants sur la fluidité de pâtes de ciments sulfo-alumineux, et ont observé une perte rapide d'ouvrabilité [4,93,94,106–109]. La majorité de ces études ont été réalisées avec des polycarboxylates, et ont montré que cela est principalement associé au faible pouvoir retardateur de leurs superplastifiants, montrant que la précipitation d'ettringite est un élément clé en ce qui concerne l'ouvrabilité de la pâte de CSA. En effet, comme expliqué dans le Chapitre 1 partie II. 2. 3. 1 la précipitation de cette phase consomme une grande quantité d'eau libre. De plus, puisque son potentiel de surface est très important, en l'absence de dispersant, l'ettringite aura donc tendance à s'agréger à la surface des grains chargés négativement (phases silicatées [84–88], par exemple la bélite), rajoutant des rugosités de surface. En présence de dispersant qui inverse sa charge de surface, sa précipitation va se faire sur les grains de surface positive (phases aluminates [84–89], par exemple la ferrite, la ye'elinite) ou ajouter une multitude de grains très fins dans le milieu. Tous ces éléments

détériorent la fluidité de la suspension cimentaire, faisant de la quantité d'ettringite formée un paramètre très important lors de l'étude de la fluidité des CSA. Puisque l'ettringite a une incidence importante sur la consistance de la pâte de ciment, on se place dans la période d'induction où elle a déjà commencé à précipiter de manière significative dès les premiers instants d'hydratation, mais où sa vitesse de précipitation est relativement faible.

## II. 2. 1. Effet du polycarboxylate

### II. 2. 1. 1 Seuil d'écoulement et consommation du plastifiant

La Figure 4-8a présente la contrainte seuil dynamique du ciment 1 en présence de différentes quantités de PC. En présence de quantités croissantes de PC, la contrainte seuil diminue linéairement ; sa valeur devient quasiment nulle pour un dosage de 0,06 %, confirmant l'effet fortement dispersant de ce superplastifiant.

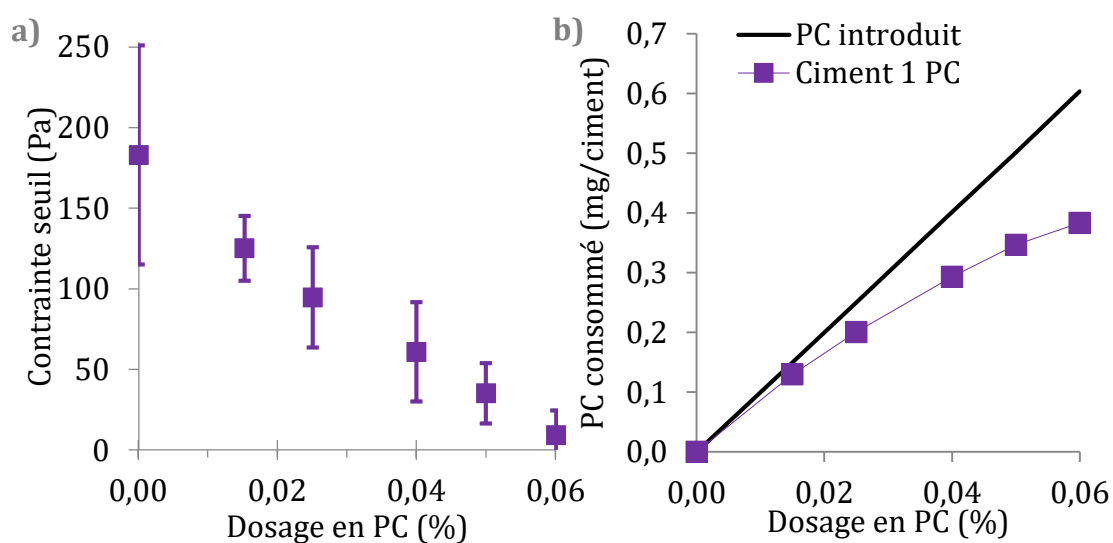


Figure 4-8 : Contrainte seuil dynamique (a) et consommation du PC (b) dans le ciment 1 à 40 min d'hydratation

L'isotherme de consommation du PC à 40 min d'hydratation est présentée sur la Figure 4-8b. Elle montre une forte interaction entre le PC et les particules de ciment, notamment pour un dosage de 0,015 % presque 90 % du plastifiant est consommé par le ciment. L'isotherme montre un ralentissement de l'adsorption vers les plus hauts



dosages étudiés, mais n'atteindra probablement jamais de plateau car l'addition de plus grandes quantités de PC mène à un mélange biphasique, comme mentionné dans la partie I. 1. 1. La quantité adsorbée augmente, mais le taux d'adsorption diminue, montrant que la présence de PC supplémentaire s'adsorbe moins bien sur les particules lorsque le dosage est important. L'augmentation du dosage en PC augmente la période d'induction, et diminue la quantité d'ettringite formée à un temps donné. On peut donc s'attendre à ce que la surface de l'ettringite soit saturée et que le PC ajouté s'adsorbe sur les espèces anhydres. La diminution du taux d'adsorption est expliquée par leur potentiel de surface moins important que celui de l'ettringite. L'adsorption du PC sur les phases anhydres inhibe leur dissolution, ce qui rallonge la période d'induction, en accord avec le mécanisme de retard proposé dans la partie II. 1 pour le LS.

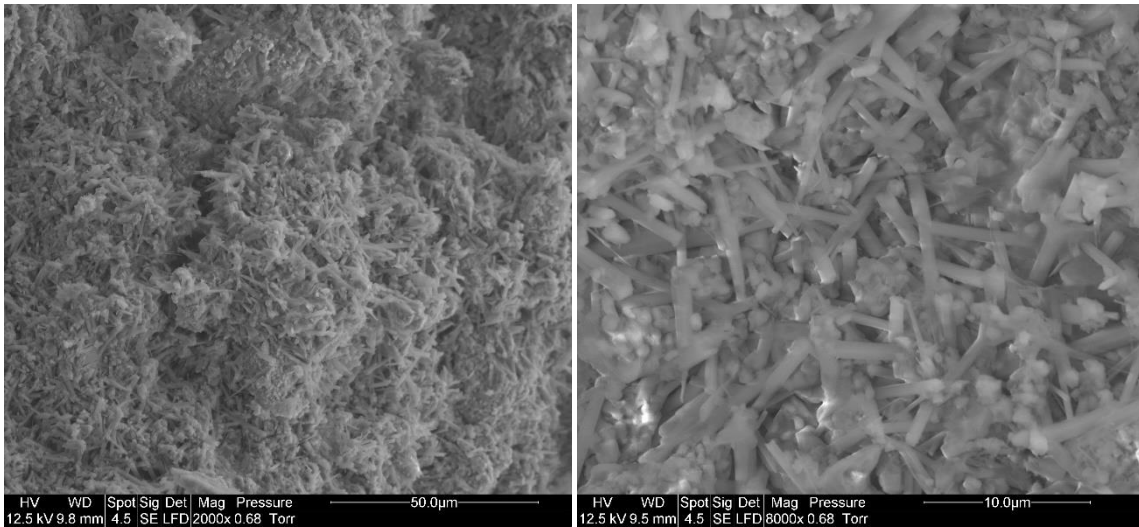
De plus, on observe la diminution du taux de consommation du PC en augmentant son dosage, alors que la diminution de la contrainte seuil est linéaire. Cela montre que l'adsorption et les répulsions électro-stériques engendrées par l'adsorption ne sont pas les seuls paramètres qui gouvernent la fluidité de la pâte. Cette observation confirme l'importance de la quantité d'ettringite sur la consistance de la pâte de ciment.

### **II. 2. 1. 2 Conséquences sur la morphologie de l'ettringite formée**

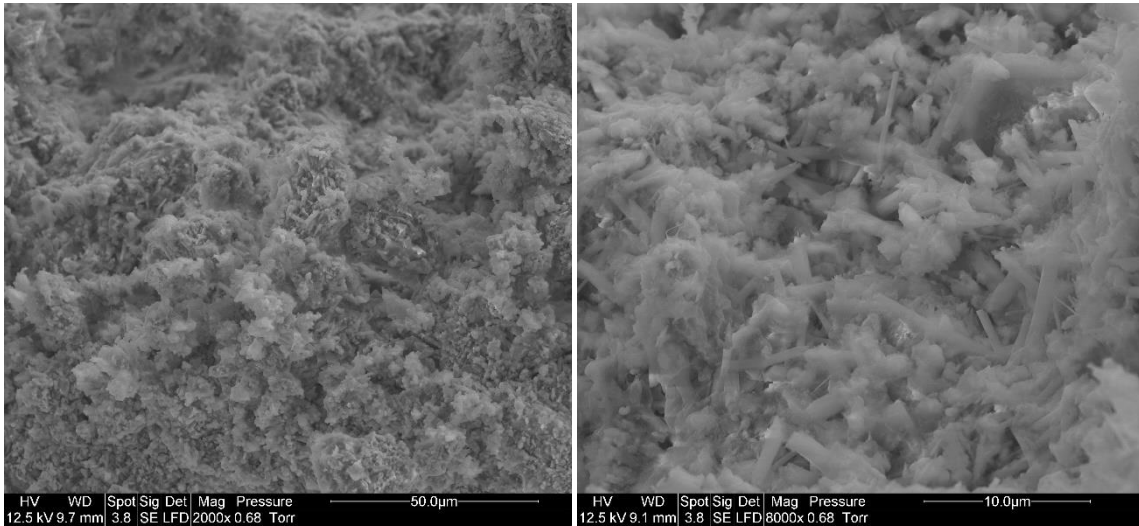
Afin d'explorer l'effet du PC sur la formation de l'ettringite, les micrographies MEB des cristaux d'ettringite formés dans la pâte de ciment 1 avec et sans PC sont présentées sur la Figure 4-9. Il est largement accepté que les cristaux d'ettringite sont reconnaissables grâce à leur forme d'aiguilles, visibles sur la Figure 4-9, mais l'emploi d'adjuvants peut influencer leur croissance [60].

À 5 heures d'hydratation et en présence de PC (Figure 4-9b), des tailles hétérogènes de cristaux d'ettringite sont observées avec le plus gros grossissement. Les cristaux semblent, au premier abord, plus courts ou de taille équivalente à ceux de la référence (Figure 4-9a), bien que l'une des deux extrémités d'un même cristal est souvent difficile à identifier. De plus, les diamètres des aiguilles semblent également très hétérogènes, entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ . Avec un grossissement plus faible, l'ettringite est difficile à reconnaître, alors que des aiguilles sont observables sur les micrographies de la référence.

a) Ciment 1 (5 h d'hydratation)



b) Ciment 1 0,05% PC (5 h d'hydratation)



c) Ciment 1 (6 j d'hydratation)

d) Ciment 1 0,05 % PC (6 j d'hydratation)

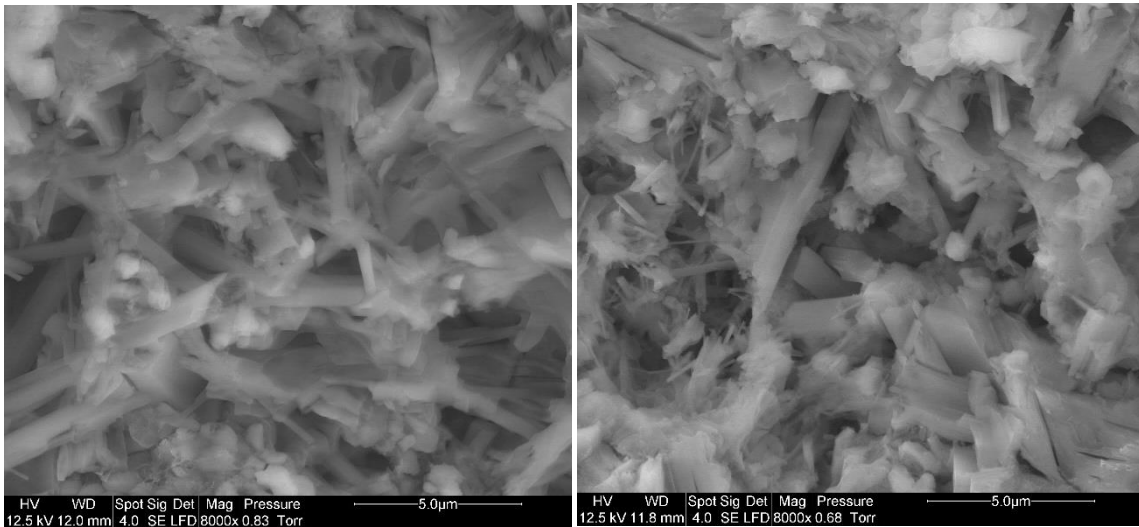


Figure 4-9 : Micrographies MEB de fractures de pâtes de ciment 1 avec et sans PC, hydratées durant 5 heures et 6 jours

À 6 jours d'hydratation (Figure 4-9c), les cristaux semblent s'être développés dans les deux échantillons, mais l'hétérogénéité de diamètre et de longueur reste visible dans le cas du ciment 1 contenant 0,05 % PC. De manière générale, les micrographies montrent que les cristaux d'ettringite sont plus hétérogènes, plus courts et plus épais en présence de PC.

Ces observations suggèrent que le PC affecte la précipitation de l'ettringite en bloquant la croissance des cristaux selon certains plans cristallins, favorisant leur croissance selon leur épaisseur plutôt que leur longueur. Cela a pu être observé lors de l'introduction de PC dans des systèmes modèles (synthèse d'ettringite) [60,113], la précipitation de l'ettringite est également retardée, notamment car l'introduction du PC peut favoriser la nucléation par rapport à la croissance.

Dans ce cas, la saturation de la solution interstitielle empêche la dissolution supplémentaire des phases anhydres, ce qui bloque l'hydratation du ciment et pourrait également être une autre explication pour le retard d'hydratation observé.

## **II. 2. 2. Effet du lignosulfonate**

### **II. 2. 2. 1 Seuil d'écoulement dans les trois ciments**

La Figure 4-10a présente la contrainte seuil dynamique des trois ciments contenant différentes quantités de LS à 40 min d'hydratation. On y remarque que sans le lignosulfonate, les pâtes de ciment 1 et 3 ont une contrainte seuil équivalente, alors que celle du ciment 2 est plus faible. Cela peut être dû aux caractéristiques granulaires du ciment 2 anhydre, qui montre une granulométrie plus grossière et très peu de particules fines en comparaison des deux autres ciments, comme montré dans le Chapitre 3 partie I. 1. 2. En effet, cela engendre une meilleure fluidité grâce à la taille initiale des particules, qui est globalement plus grossière, avec une distribution granulométrique plus large. La précipitation d'hydrates dégrade la fluidité par leur petite taille et les interactions inter-particulaires attractives qu'elles rajoutent (cet aspect a été détaillé dans le Chapitre 1 partie II. 1. 2. 2 et dans l'introduction de cette partie).

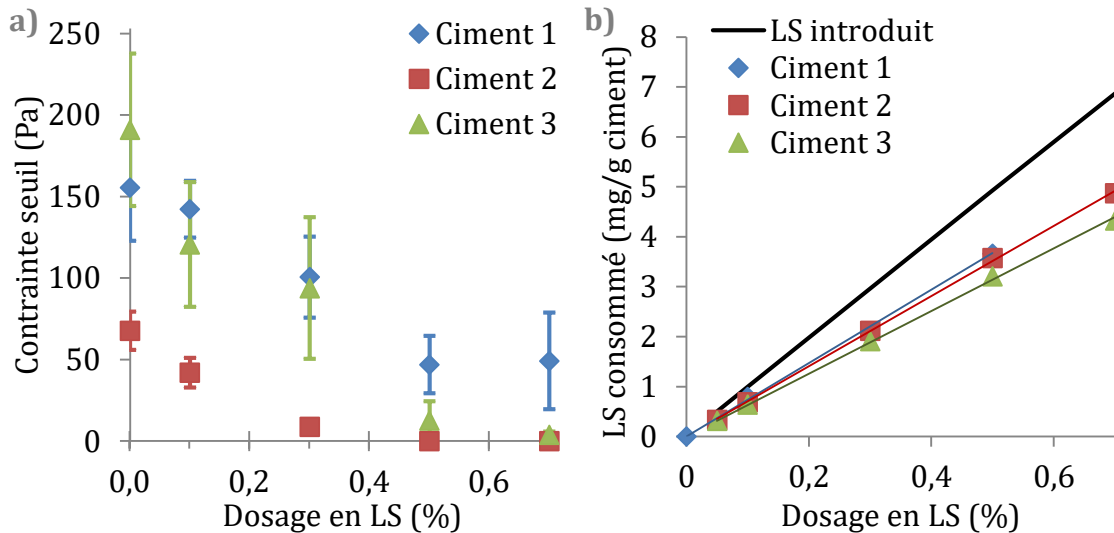


Figure 4-10 : Contrainte seuil dynamique (a) et isotherme de consommation du LS (b) des trois ciments à 40 min d'hydratation

Lorsque les pâtes sont hydratées avec des quantités croissantes de LS, leur contrainte seuil diminue, en accord avec ce qui avait été observé à 10 minutes d'hydratation dans le ciment 1. À 40 min, les contraintes mesurées sont plus importantes, en accord avec la plus grande quantité d'ettringite formée à ce stade. La diminution est plus marquée pour le ciment 3 que pour le ciment 1, et dans le cas du ciment 2, elle devient même nulle au-delà de 0,3 % LS.

### II. 2. 2 Consommation par les particules du LS à dosage croissant

L'isotherme de consommation du LS est présenté sur la Figure 4-10b. Pour les trois ciments, l'isotherme se présente sous forme d'une droite (les coefficients de détermination des régressions linéaires sont supérieurs à 0,999), de la même manière que ce qui a été observé à 10 min d'hydratation (partie II. 1). Plus il y a de plastifiant, plus il interagit avec les grains de ciment : d'abord l'ettringite puis les phases anhydres.

Les quantités adsorbées semblent similaires pour les trois ciments lorsque le dosage en lignosulfonate est faible (<0,3 % LS) et plus le dosage devient important, plus le lignosulfonate semble s'adsorber préférentiellement sur un ciment. L'ordre d'affinité du polymère avec les ciments semble se faire dans l'ordre : ciment 1  $\approx$  ciment 2 > ciment 3. Au vu des compositions initiales des ciments (Chapitre 3 partie II. 3), le LS semble donc avoir plus d'affinité avec les ciments qui contiennent la plus grande quantité de phases

aluminates (ou le moins de phases silicatées). Cette tendance est d'autant plus notable du fait que le ciment 2 est un de ceux qui consomment le plus de LS, alors que sa surface spécifique est la plus faible avant hydratation. Ceci est conforme à la littérature, en effet il a été montré que les phases aluminates sont celles qui ont un potentiel positif à leur surface, permettant l'adsorption préférentielle de molécules chargées négativement telles que les lignosulfonates [84–89]. Puisque le ciment 2 est le ciment dont l'hydratation est la plus retardée, la forte adsorption du LS sur celui-ci appuie le raisonnement selon lequel le retard est dû à l'adsorption à la surface des phases anhydres.

De plus, il a été montré que le LS permet une meilleure fluidification du ciment 3 que du ciment 1, qui ont des valeurs de seuil d'écoulement similaires en absence d'adjuvant. Ceci est en contradiction avec la plus forte adsorption du LS sur le ciment 1 en comparaison avec le ciment 3. Le ciment 3 est celui qui contient le moins de phases aluminates, et le plus de bélite. De plus, il a été montré dans la partie I. 1 que le retard d'hydratation engendré par la présence de LS est plus important sur le ciment 3, on peut donc supposer que ce dernier forme moins d'ettringite en début d'hydratation. Ceci appuie l'importance de la précipitation d'ettringite sur la fluidité de la pâte.

D'autre part, l'absence de plateau dans un isotherme est généralement le signe que le plastifiant forme des organo-minéraux en s'incorporant dans les hydrates du ciment [82,149]. Bien que la présence d'organo-minéraux n'ait pas été prouvée dans le cadre de cette thèse, l'hypothèse (émise dans la partie I. 1) selon laquelle le LS catalyse la formation d'ettringite en s'intégrant dans sa structure pourrait être confortée par ce résultat.

### **II. 2. 2. 3 Consommation du LS au cours du temps**

La Figure 4-11 montre l'évolution au cours du temps de la quantité de LS consommée. Puisque les ciments étudiés ne contiennent pas tous le même dosage en LS, la quantité de LS consommée a été normalisée par rapport à la quantité introduite. La mesure n'a pas pu être réalisée pour de plus long temps d'hydratation dans le cas du ciment 1 contenant 0,1 % LS puisque ce ciment durcit entre 60 et 90 min. On remarque que tous les systèmes étudiés affichent une augmentation de la quantité consommée suivie d'un plateau.

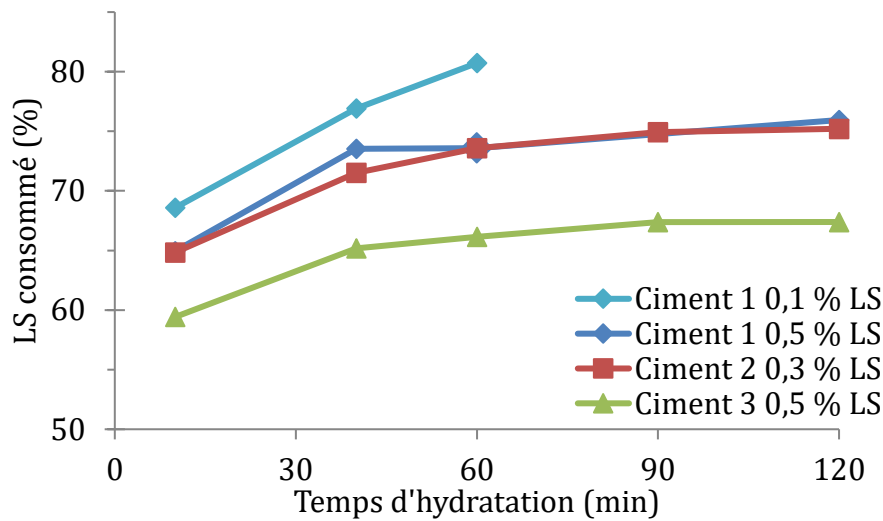


Figure 4-11 : Consommation du LS au cours du temps pour différents dosages dans les trois ciments

L'augmentation initiale peut être due à l'évolution de la composition du ciment : au tout début de l'hydratation, la surface de l'ettringite (sur laquelle le LS a le plus d'affinité) augmente, et présente donc une quantité croissante de surface sur laquelle le polymère a tendance à s'adsorber préférentiellement. Ceci est d'autant plus notable dans le cas du ciment 1 contenant 0,1 % LS, dont la proportion de LS consommée est la plus grande. À ce dosage, il a été postulé (partie II. 1) que le LS s'adsorbe principalement sur l'ettringite. Cependant il été montré dans la partie I que l'ettringite n'est pas détectée par DRX avant  $\approx 40$  min d'hydratation. Ceci n'est malgré tout pas incompatible avec l'adsorption du LS sur l'ettringite, puisque lorsqu'il est souvent admis que l'adsorption de plastifiants sur des nuclei peut modifier leur taille ou leur morphologie. Si les nuclei d'ettringite formés en présence de 0,1 % LS sont plus petits, il se peut que leur taille ne leur permette pas de diffracter les rayons X de manière significative. Ceci a été montré par des micrographies MEB de la pâte de ciment hydratée 30 minutes (Figure 4-12).

#### II. 2. 2. 4 Morphologie de l'ettringite en présence de LS dans les trois ciments

En effet, avec le plus faible grossissement, on observe des particules anhydres ressemblant fortement aux particules de clinker sous forme de poudre observées dans le Chapitre 3 partie I.1.2 (notamment sur la Figure 3-4), quel que soit le dosage en LS. Pour 0,5 % LS, on remarque une « texture » qui relie mieux les grains, ceci peut être lié à la

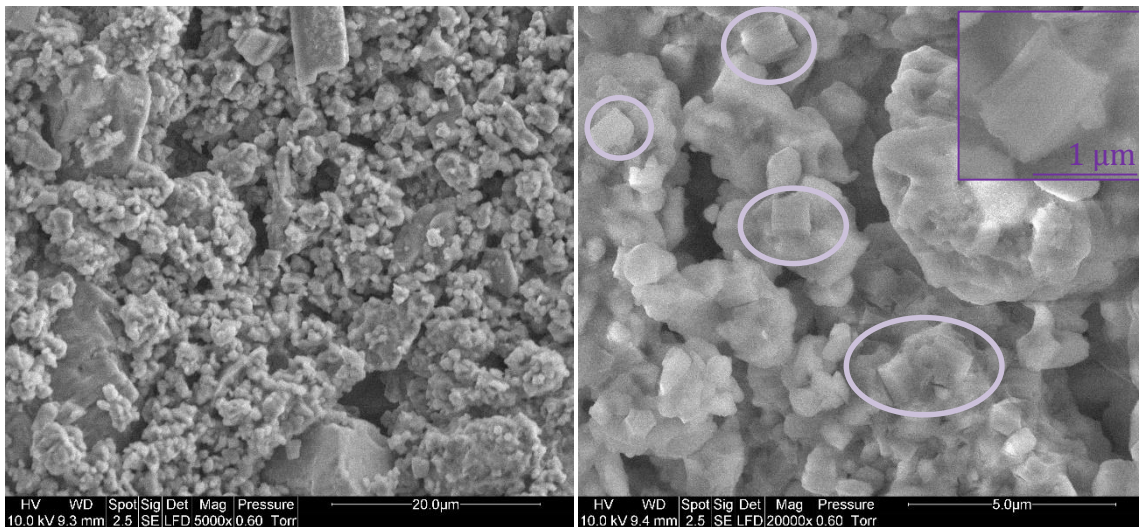
## Chapitre 4

présence importante de polymère, à la plus grande quantité d'eau ou au mélange de l'échantillon qui s'est fait de manière moins vigoureuse lors de sa préparation.

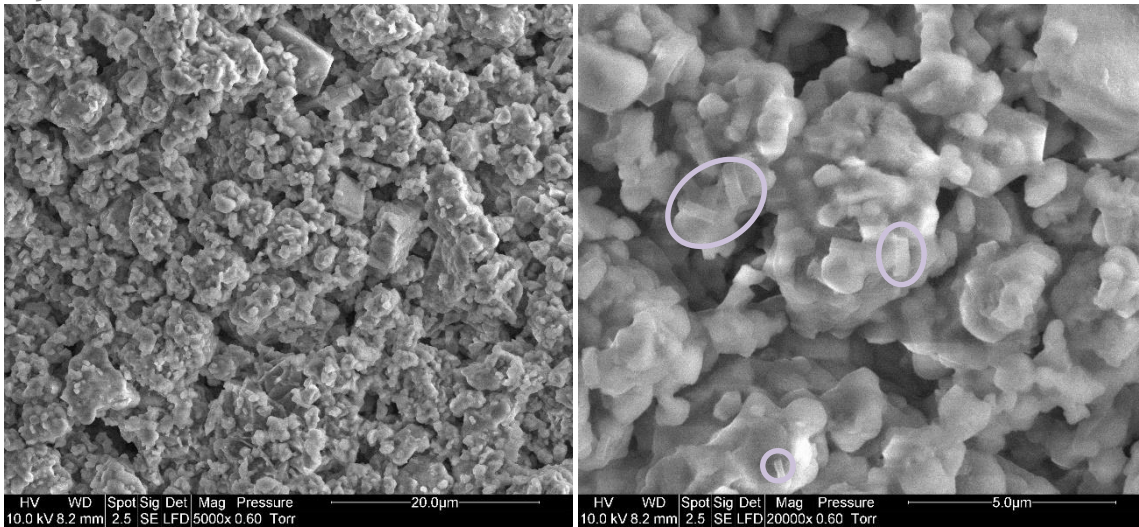
Avec le grossissement le plus important, on remarque que sans LS, des cristaux d'ettringite commencent à se former avec une morphologie de cristaux hexagonaux relativement allongés. Leur longueur est proche de leur largeur, de l'ordre d'1  $\mu\text{m}$  voire un peu plus petits qu'1  $\mu\text{m}$ , comme le montre l'insert sur la Figure 4-12a. En présence de LS (Figure 4-12b et c), les cristaux d'ettringite sont bien plus petits et plus fins. Ils conservent leur forme allongée pour le dosage de 0,1 % LS mais avec un diamètre nettement plus fin, ce qui expliquerait leur non diffraction aux rayons X. Pour le dosage de 0,5 % LS (Figure 4-12c), les cristaux sont plus difficiles à reconnaître, mais semblent avoir une morphologie plus cubique et être plus épais que pour le dosage de 0,1 % LS.

D'autre part, la Figure 4-11 montre que pour un ajout de 0,5 % LS, un plateau semble débiter à partir de 40-60 min d'hydratation. Ceci est cohérent avec le mécanisme proposé dans la partie II. 1. En effet, le ralentissement de précipitation lié à l'adsorption de LS sur les phases anhydres mène à une longue période de faible hydratation : lorsque la composition minéralogique varie peu, l'adsorption varie peu également. Ce plateau est également visible dans le cas des ciments 2 et 3 ; les dosages en lignosulfonate ont été choisis après le dosage limite à partir duquel le LS cause un long retard d'hydratation. D'autre part, ce plateau infirme l'hypothèse selon laquelle le LS pourrait former un organo-minéral avec l'ettringite. En effet dans ce cas, lorsque les quantités d'ettringite augmentent légèrement, les quantités adsorbées devraient également légèrement augmenter, ce qui n'est pas le cas ici.

a) Ciment 1



b) Ciment 1 0,1% LS



c) Ciment 1 0,5% LS

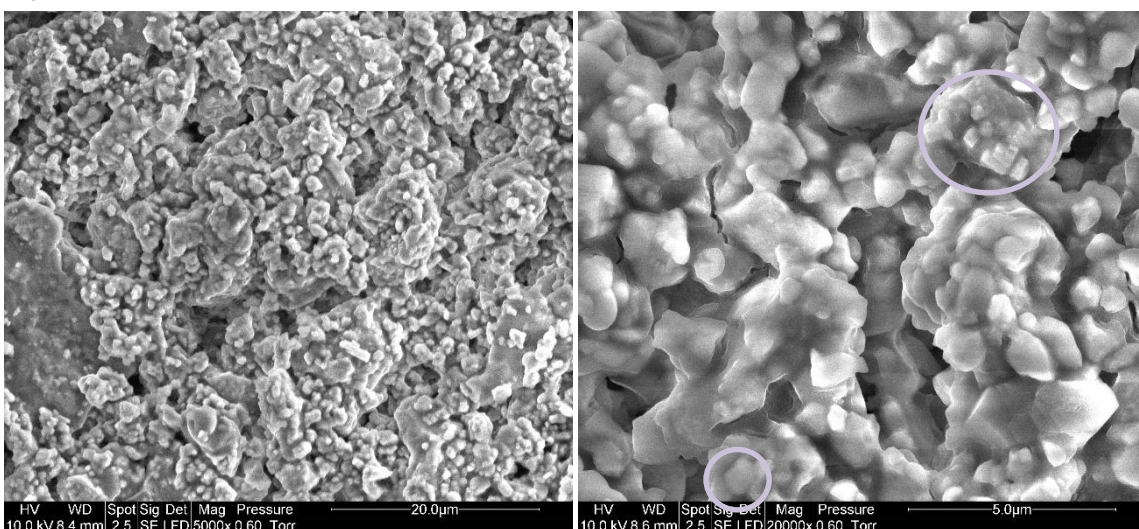


Figure 4-12 : Micrographies MEB du ciment 1 hydraté durant 30 minutes a) seul, et avec b) 0,1 % LS, c) 0,5 % LS. Les cercles indiquent des cristaux d'ettringite.

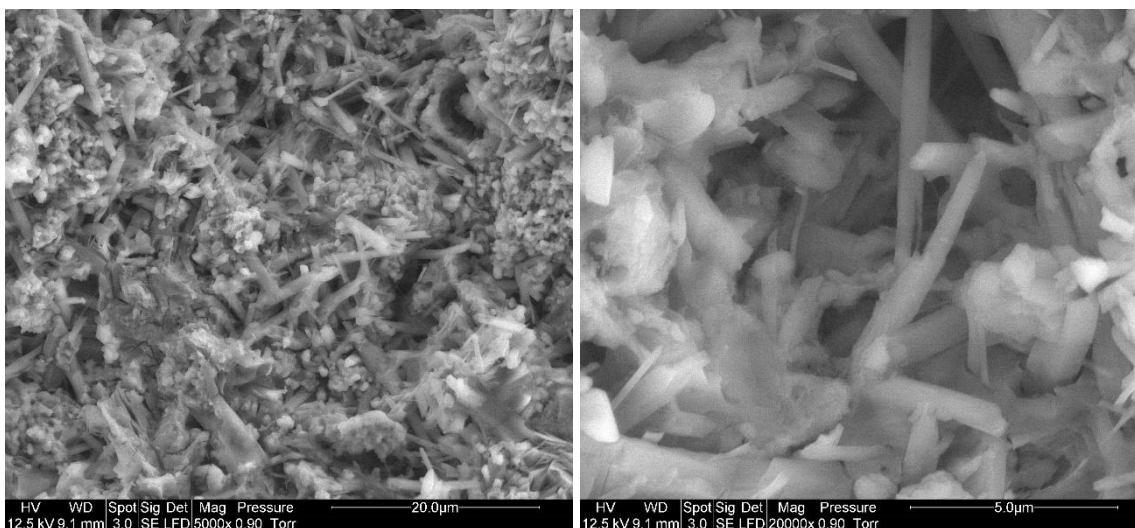


## Chapitre 4

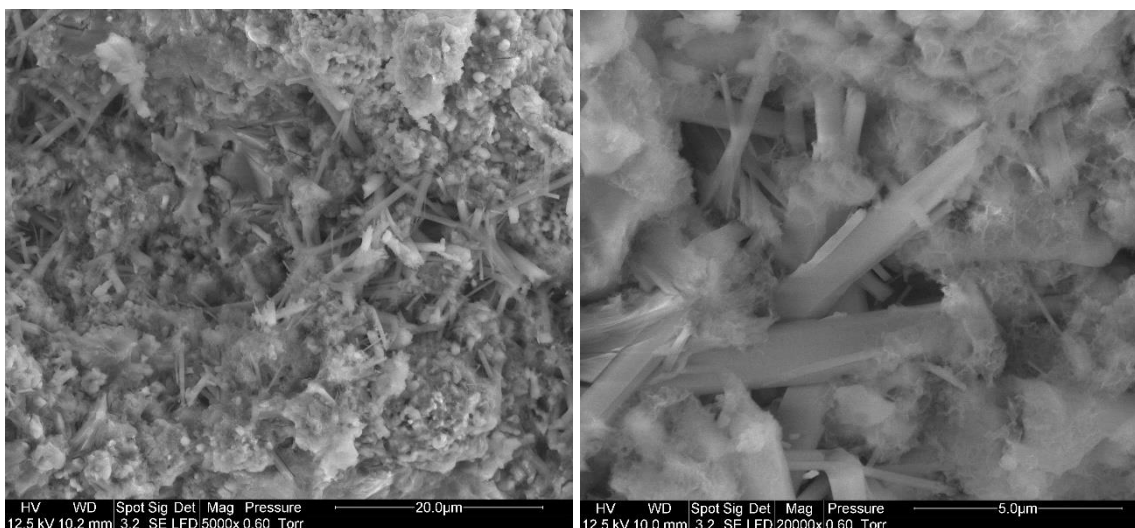
Par ailleurs, les micrographies MEB du ciment 1 après 16 heures d'hydratation et contenant différents dosages en LS sont présentées par la Figure 4-13. Sans LS (Figure 4-13a), on remarque que les diamètres des plus grosses aiguilles formées sont de l'ordre d' $1\ \mu\text{m}$ , montrant que depuis la première demi-heure d'hydratation, les cristaux n'ont fait que croître selon leur longueur. Ceux qui sont apparus après semblent plus fins et de longueur équivalente. En présence de 0,1 % LS (Figure 4-13b), les cristaux d'ettringite ont une forme d'aiguilles bien définies, et sont globalement plus petits que dans l'échantillon non adjuvanté (Figure 4-13a). Avec le plus faible grossissement, les aiguilles semblent moins nombreuses. Leurs diamètres semblent plus hétérogènes, avec un plus grand nombre d'aiguilles plus fines et très longues. Avec le plus gros grossissement, on remarque également la présence de cristaux de diamètre plus gros.

En présence de 0,5 % LS (Figure 4-13c), il est plus difficile de reconnaître les cristaux d'ettringite avec le plus faible grossissement. En effet, on aperçoit de grosses formes allongées, mais il faut utiliser un grossissement de 20 000 x pour reconnaître avec certitude des aiguilles. Globalement, en présence de 0,5 % LS l'ettringite semble se faire plus rare, et les cristaux obtenus sont bien plus épais et moins bien définis. Ceci est cohérent avec la forme plus épaisse des nuclei formés à 30 minutes d'hydratation.

a) Ciment 1



b) Ciment 1 0,1% LS



c) Ciment 1 0,5% LS

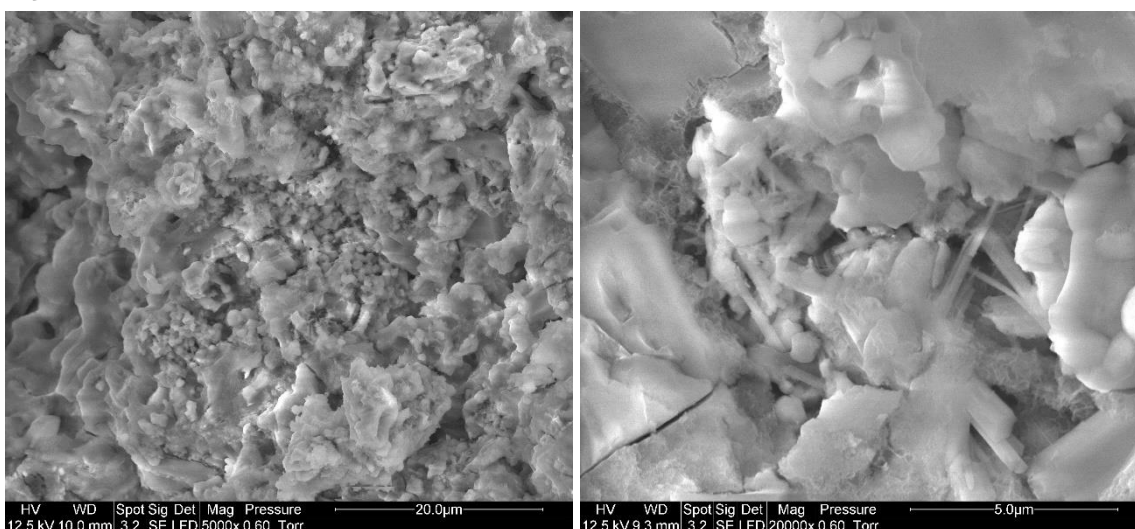
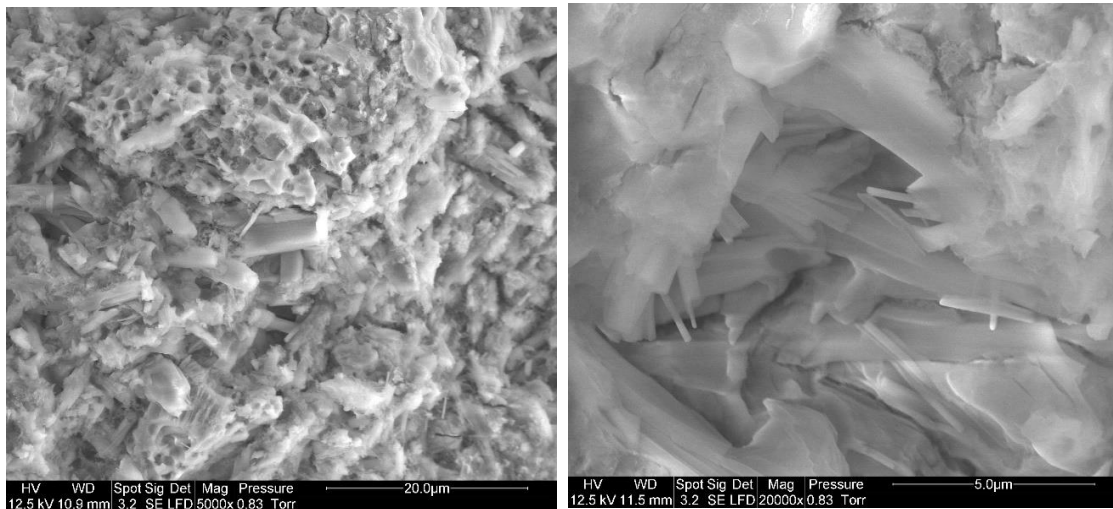


Figure 4-13 : Micrographies MEB de fractures de pâtes de ciment 1 contenant a) 0 % LS, b) 0,1 % LS et c) 0,5 % LS, après 16 heures d'hydratation

De plus, la morphologie de l'ettringite contenue dans les ciments 2 et 3 en présence ou non de LS a également été observée par MEB. La Figure 4-14 présente les micrographies du ciment 2. En présence ou non de LS, les cristaux d'ettringite ont une forme bien définie en aiguilles, plus épaisses que dans le ciment 1. On remarque que sans LS, les cristaux sont plus fins et moins longs qu'avec 0,3 % LS. Cela laisse à penser qu'en retardant l'hydratation, le LS permet une croissance plus importante des cristaux dans toutes les directions.

a) Ciment 2



b) Ciment 2 0,3% LS

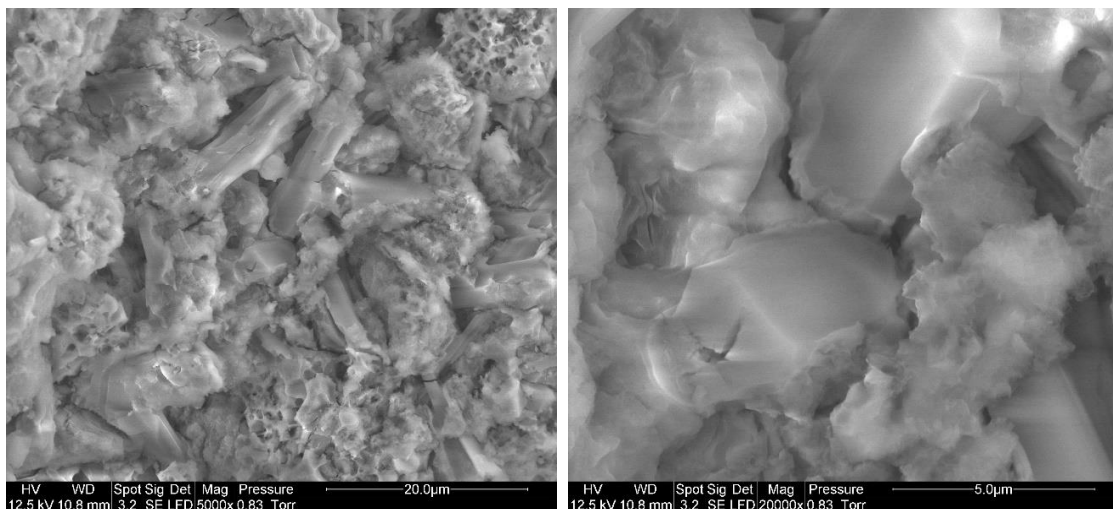
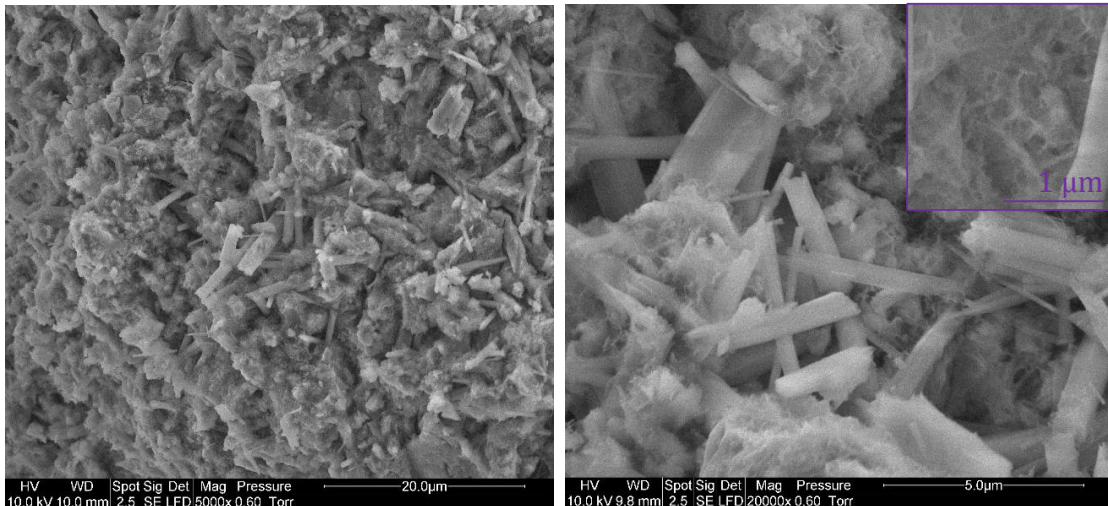


Figure 4-14 : Micrographies MEB de fractures de pâtes de ciment 2 hydraté durant 1 jour  
a) sans LS, b) avec 0,3 % LS

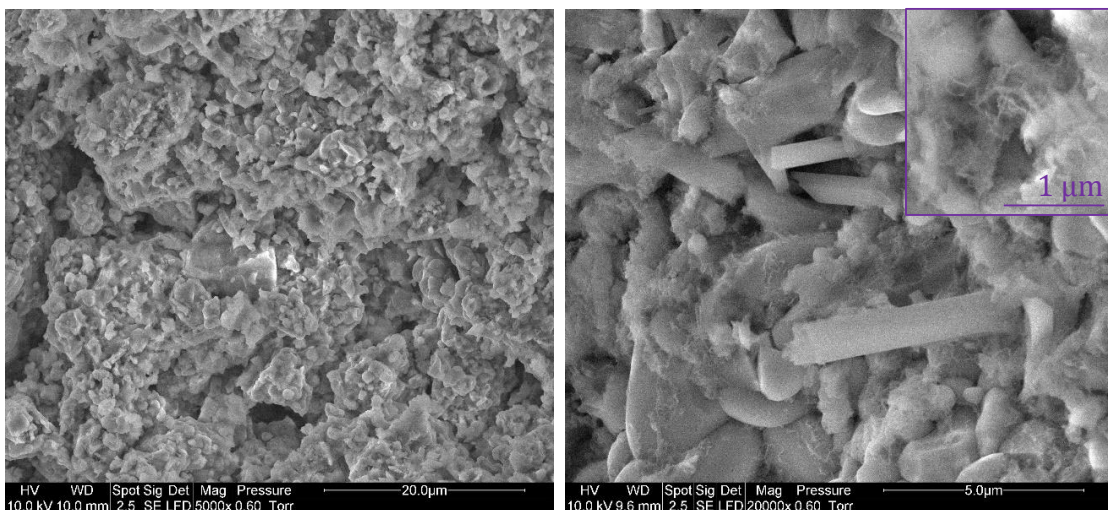
La Figure 4-15 présente les micrographies obtenues sur le ciment 3 après 1 jour d'hydratation. Sans LS (Figure 4-15a), les aiguilles sont visibles avec le plus faible

grossissement, leurs tailles semblent variables et assez hétérogènes : on voit des aiguilles plus ou moins fines de longueur équivalentes. Avec le grossissement plus important, on voit en plus de ceux-ci des très petites aiguilles. Celle-ci est mise en valeur par les inserts à droite des micrographies, avec une nouvelle micrographie de cette texture grossie 50 000 x. Ces minuscules cristaux d'ettringite peuvent être liés à la réactivité plus rapide du ciment 3. En présence de 0,5 % LS, les cristaux d'ettringite ne sont pas visibles avec le plus faible grossissement, et semblent moins nombreux. Cependant, les tous petits cristaux sont visibles, et peut-être mieux répartis sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Les quelques plus gros cristaux visibles avec le plus faible grossissement semblent globalement plus épais, en accord avec ce qui a été observé dans le ciment 1 contenant le même dosage en LS.

**a) Ciment 3**



**b) Ciment 3 0,5% LS**



**Figure 4-15 : Micrographies MEB de fractures de pâtes de ciment 3 hydraté durant 1 jour  
a) sans LS, b) avec 0,5 % LS**

## **II. 3. Conclusion sur le lien entre l'hydratation, la fluidité et l'adsorption des plastifiants**

La mesure du seuil d'écoulement a permis de montrer que les plastifiants de cette étude permettent d'améliorer considérablement l'écoulement de la pâte de ciment. De plus, cette amélioration de l'écoulement est conservée au moins au cours des 40 premières minutes d'hydratation, ce qui n'est pas le cas pour tous les plastifiants utilisés dans les ciments sulfoalumineux [4,93,94,106–109]. Les plastifiants semblent fluidifier les pâtes de ciment BYF par deux mécanismes. Le premier est celui classiquement identifié pour les plastifiants : il s'adsorbe à la surface des grains, créant des forces de répulsion électrostatiques entre ceux-ci. Cette consommation est de l'ordre de 60-70 % dans le cas du LS, et de 80-90 % dans le cas du PC. Le second, moins souvent mis en valeur dans la littérature, est le retard engendré dans la précipitation de l'ettringite.

Il a également été montré que le retard d'hydratation engendré par le LS est lié à son adsorption autour des particules [148]. En effet, lorsqu'il est introduit dans de faibles quantités, le LS s'adsorberait uniquement à la surface des particules d'ettringite, ce qui inhiberait initialement leur croissance, ne permettant parfois pas leur détection par DRX, mais ne retarderait pas la phase principale d'hydratation ; il l'accélérerait. Pour de plus grandes quantités par contre, le LS s'adsorberait non seulement à la surface de l'ettringite, mais également des phases anhydres, ce qui limiterait leurs échanges ioniques avec l'eau et donc leur dissolution, allongeant ainsi la période de faible activité thermique. La plus lente réactivité ainsi que l'adsorption du LS sur les cristaux d'ettringite leur confèrent une morphologie globalement plus large, et dans le cas des ciments 1 et 3 qui contiennent le plus d'aluminate et ont des cinétiques d'hydratation plus rapides, une partie d'ettringite qui se forme résulte en une multitude de plus petits cristaux. Les différences morphologiques sont généralement expliquées par la modification des équilibres de sursaturation de la solution interstitielle (complexation des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , retard de dissolution). L'adsorption sur les phases anhydres permet également de diminuer drastiquement le seuil d'écoulement. Dans le cas du PC, ce mécanisme est également envisagé, mais on peut également imaginer que l'adsorption du PC à la surface de l'ettringite puisse retarder sa croissance, allongeant ainsi la période de faible activité.

D'autre part, dans le cas du LS les effets ont été mesurés sur les trois ciments de composition différente. Il a pu être mis en évidence que le ciment 2, dont l'hydratation est la plus lente, est également celui pour lequel de plus faibles quantités de LS engendrent le plus grand retard d'hydratation, notamment 0,2 % LS provoque un retard plus important. Ce phénomène a été relié au fait que de plus faibles quantités d'ettringite initiales permettent une plus forte adsorption sur les phases anhydres, retardant donc mieux l'hydratation – phénomène d'autant plus marqué que les anhydres contiennent le plus de phases aluminates qui ont plus d'affinité avec le polymère. Les deux effets combinés de l'adsorption (retard de précipitation de l'ettringite et fluidification) permettent à la pâte de conserver sa fluidité pendant plus longtemps, menant à 40 min à un seuil d'écoulement nul pour des dosages en LS de l'ordre de 0,3 % et plus.

### **III. Hydratation à plus long terme**

Afin de déterminer l'impact de la présence de ces plastifiants à plus long terme, la composition a été évaluée qualitativement à l'aide des diffractogrammes et les thermogrammes des différents ciments, mesurés à 1 j, 3 j, 7 j, 28 j, 56 j, 90 j, et 180 j d'hydratation en présence des plastifiants ; les résultats sont présentés ci-après, dans la partie correspondante. De plus, les résistances en compression ont été mesurées jusqu'à 6 mois d'hydratation. Pour rappel, l'hydratation des ciments sans adjuvants a été décrite dans le Chapitre 3 partie II. 2.

#### **III. 1. Effet du polycarboxylate**

Pour rappel, il a été montré dans le Chapitre 3 partie II. 2. 1 que le ciment 1 voit sa ye'elimite et son anhydrite s'hydrater le premier jour pour former de l'ettringite, du monosulfoaluminate et de l'hydroxyde d'aluminium. 28 jours d'hydratation sont nécessaires pour l'observation de strätlingite, qui prouve qu'à ce stade, la bélite et la ferrite s'hydratent en consommant de l'hydroxyde d'aluminium. La strätlingite est ensuite déstabilisée partiellement via la formation de katoite, observable à 90 jours d'hydratation. Puis, lorsque l'hydroxyde d'aluminium est totalement consommé à 180 jours, la portlandite est détectée, suspectée de précipiter en parallèle de C-S-H qui seraient l'origine du gain en résistances en compression entre 3 et 6 mois d'hydratation.

Les résultats obtenus en présence de PC (0,025 % et 0,05 %) sont présentés sur la Figure 4-16 (diffractogrammes) et la Figure 4-17 (thermogrammes).

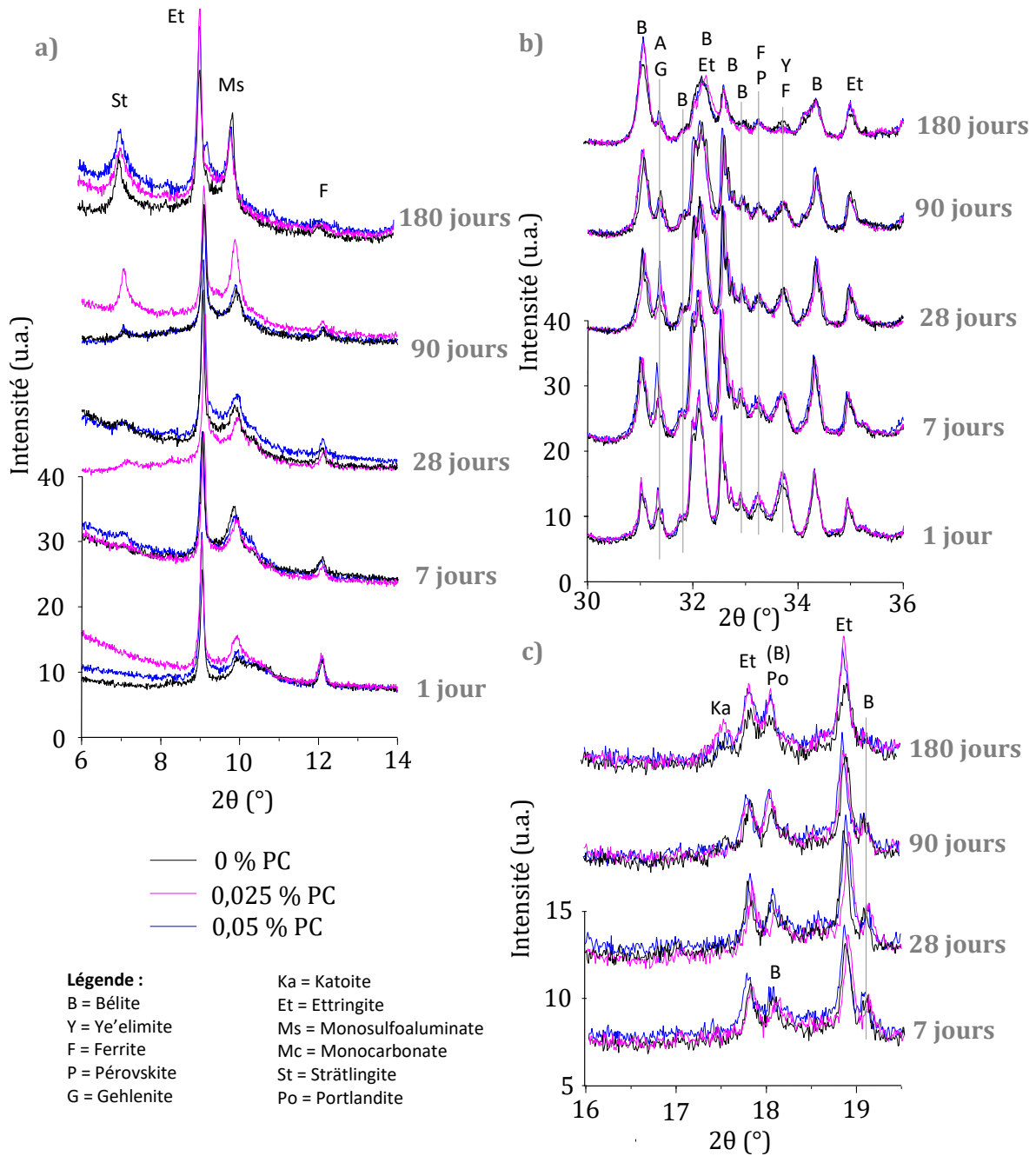


Figure 4-16 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 1 en présence de 0, 0,025 % et 0,05 % PC entre 1 jour et 6 mois d'hydratation

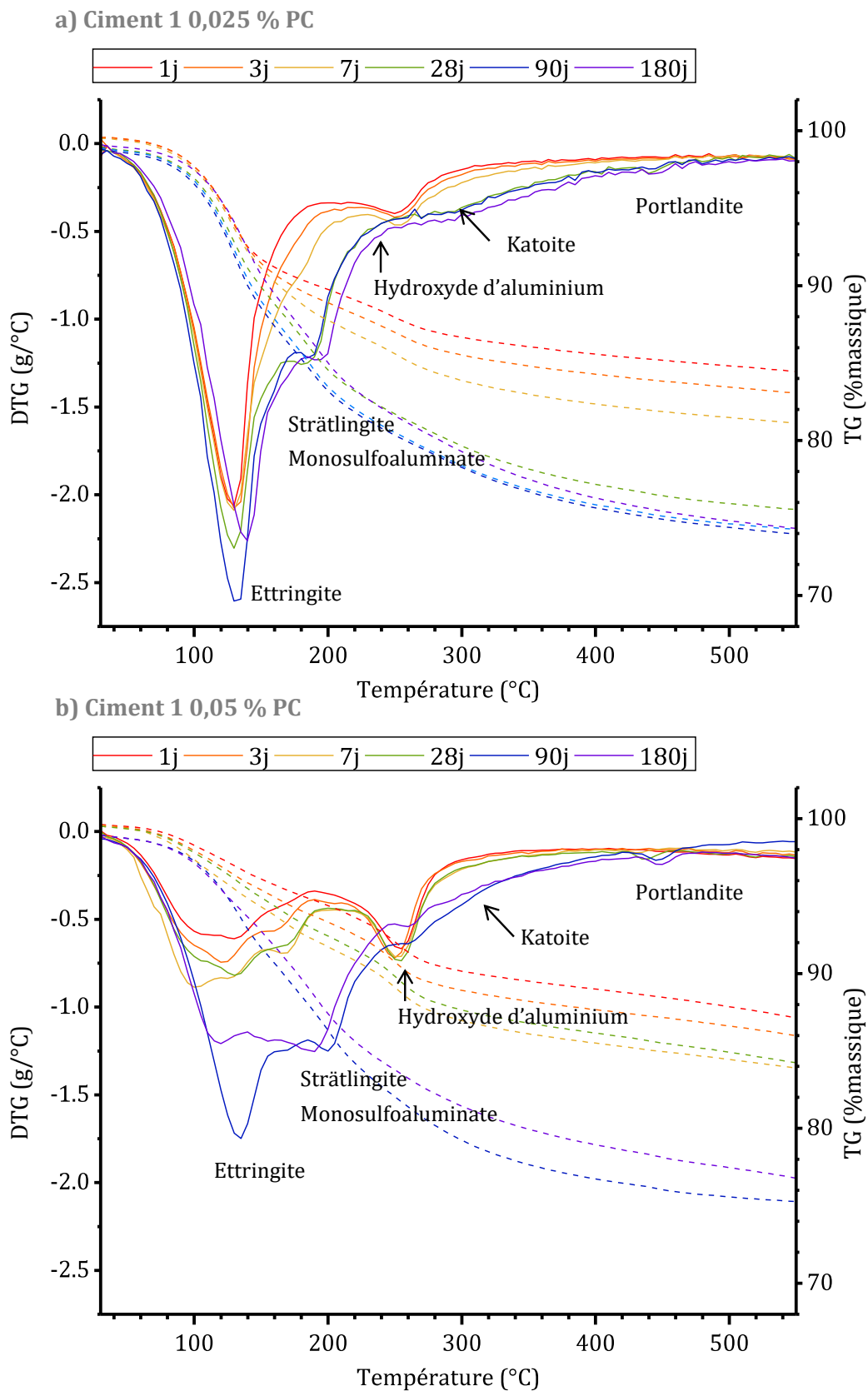
Il a été montré précédemment (partie I) que le PC provoque un retard dans l'hydratation de la ye'elimite lors des premières heures d'hydratation. La mesure des

diffractogrammes et des thermogrammes entre 1 jour et 6 mois d'hydratation a pu en premier lieu montrer qu'à 1 jour d'hydratation, ce retard n'engendre pas de différences significatives dans les quantités d'ettringite et de monosulfoaluminate formées par rapport à la référence sans adjuvant. On remarque cependant un taux plus faible d'hydratation de la ye'elinite et de l'anhydrite. Jusqu'à 28 jours en présence de PC, on observe la précipitation de monosulfoaluminate, mais la quantité formée à 28 jours reste plus faible que dans la référence.

La bélite semble commencer à réagir dès 7 jours en présence de polycarboxylate : l'échantillon en contenant 0,05 % montre la présence de strätlingite (Figure 4-16a). À 28 jours, la strätlingite est détectée en quantités équivalentes dans les trois échantillons, et celui contenant 0,05 % PC semble contenir également de la portlandite à cette échéance (Figure 4-16c et Figure 4-17b), non visible dans les deux autres échantillons. La déstabilisation de la strätlingite semble être retardée en présence de PC : à 90 jours ses pics sont plus intenses dans le cas de 0,025 % PC (Figure 4-16a) alors que la précipitation de katoite dans la référence montre que de la strätlingite a été consommée. L'échantillon contenant 0,05 % PC semble cependant montrer des quantités intermédiaires de strätlingite, le taux de conversion de la bélite et de la ferrite étant malgré cela équivalent quel que soit le dosage en PC.

À 6 mois d'hydratation, les diffractogrammes des échantillons contenant du PC sont superposables, à l'exception des pics de la katoite, qui sont plus intenses dans le cas de 0.025 % PC. Ils contiennent finalement plus d'ettringite et de portlandite, moins de ferrite, plus de strätlingite que la référence, et des quantités équivalentes de bélite. Aussi malgré la diminution significative de la quantité d'hydroxyde d'aluminium dans tous les échantillons, il semble en rester en présence de PC alors que cette phase a totalement été consommée dans la référence.





## Effet de plastifiants sur l'hydratation de ciments BYF

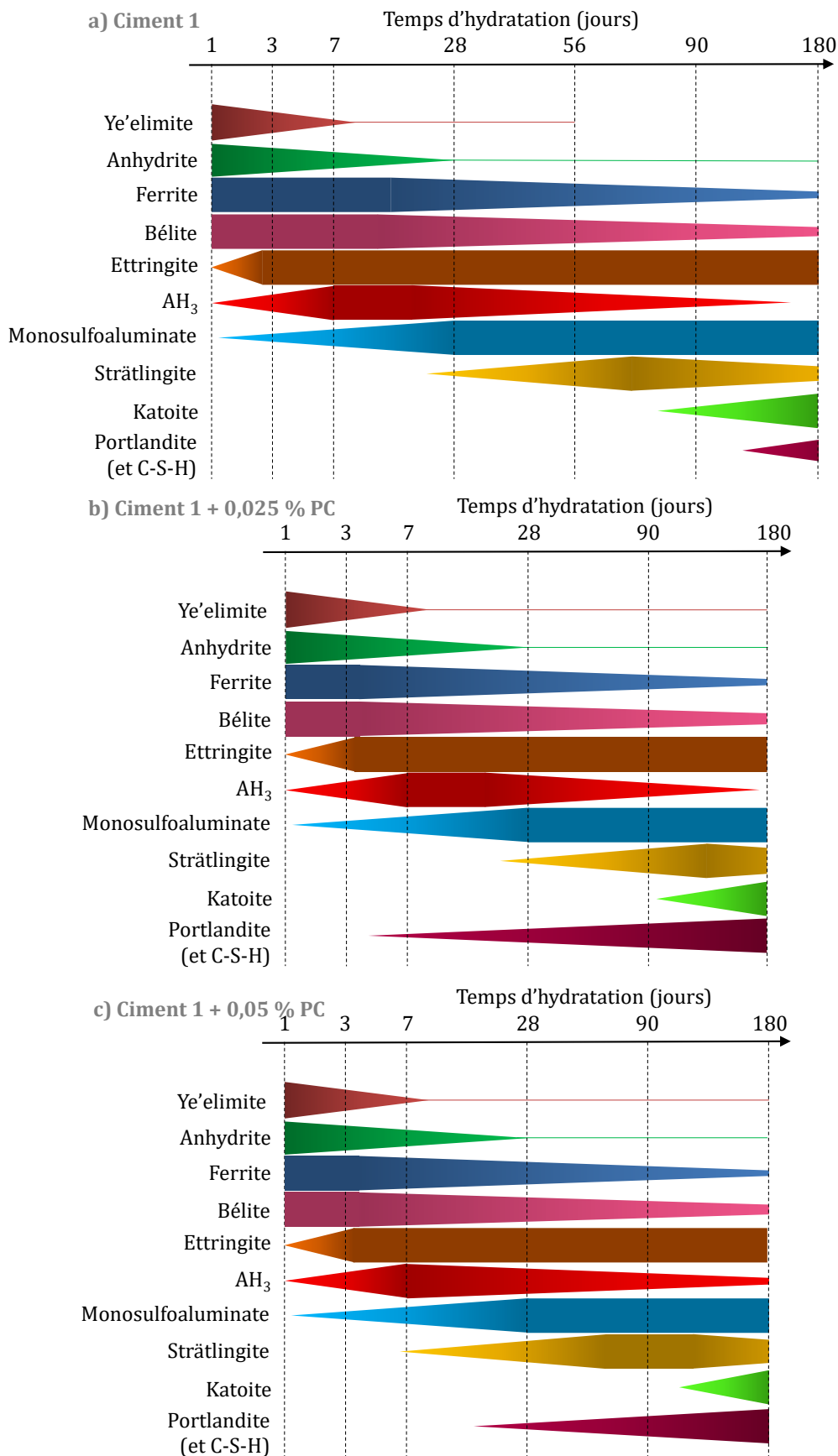


Figure 4-18 : Schéma qualitatif d'hydratation jusqu'à 6 mois a) du ciment 1 et du ciment 1 contenant b) 0,025 % PC, c) 0,05 % PC

Ainsi, en comparaison avec la référence, la bélite semble s'hydrater un peu plus tôt en présence de PC, en effet dès 7 jours on observe la précipitation de strätlingite dans le cas de l'ajout de 0,05 %PC, et la portlandite est détectable dès 28 jours d'hydratation. Ces phases ne sont respectivement pas observées avant 28 jours et 180 jours dans la référence. Cependant, l'anhydrite semble rester plus longtemps et dans de plus grande quantité dans le milieu, résultant en la formation plus longue de monosulfoaluminate (jusqu'à 56 jours au lieu de 28 jours).

Les résistances en compression des pâtes contenant le PC sont présentées par la Figure 4-19. À titre comparatif, les résistances des échantillons sans plastifiant sont également présentées, bien qu'elles aient déjà été montrées dans le Chapitre 3 partie.

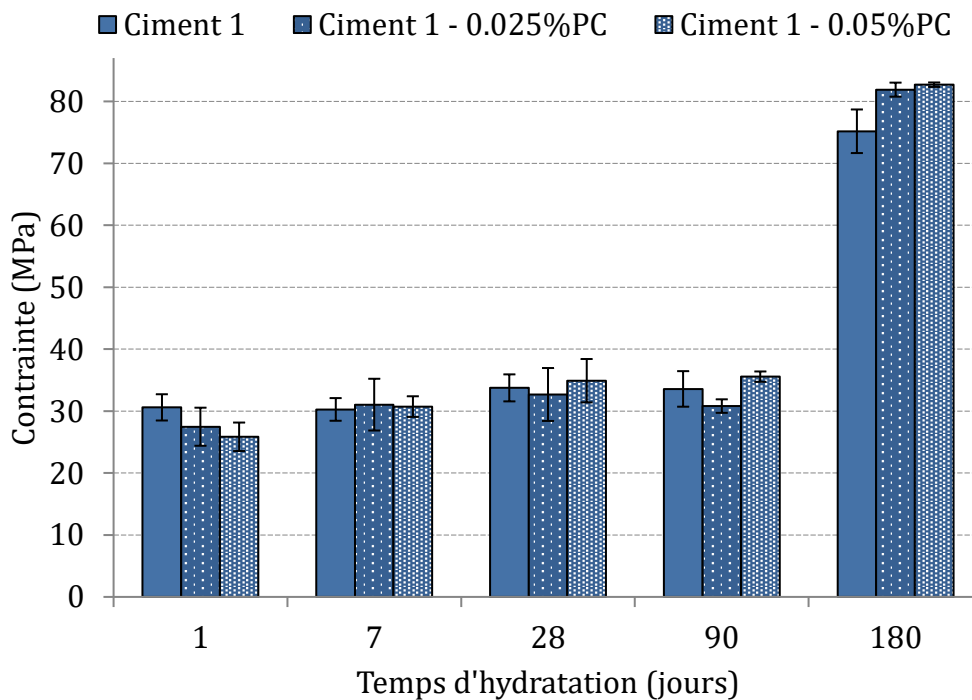


Figure 4-19 : Résistances en compression du ciment 1 présence de PC

Au premier jour, les résistances en compression sont légèrement plus faibles en présence de PC en comparaison avec la référence. Ceci est cohérent avec le retard d'hydratation observé au premier jour, bien que les diffractogrammes montrent des quantités équivalentes d'ettringite. Cela peut être dû à la morphologie de ses cristaux, et la porosité que cela engendre au sein du matériau. Entre 7 et 90 jours, le PC ne semble pas avoir d'effet significatif sur les résistances quel que soit son dosage, les résistances

sont équivalentes à celles de la référence. Des résultats similaires ont été publiés dans une précédente étude [150]. Il semblerait donc que la réactivité anticipée de la bélite observée pour les échantillons contenant du PC compense leur précipitation d'ettringite moins importante en comparaison avec la référence. En effet Garcia-Maté et al. [134] ont testé les effets d'un superplastifiant sur les résistances en compression à court terme (3 et 7 jours d'hydratation), et ont montré qu'il provoque une légère diminution ou augmentation en fonction de la quantité de sulfate de calcium, confirmant que l'effet du plastifiant sur les résistances en compression dépend de la réactivité au jeune âge.

À 6 mois, pour les deux dosages en PC, les résistances en compression ont des valeurs de 5 à 10 MPa plus élevées que dans la référence. À cette échéance, le taux d'hydratation de la bélite semble le même dans les trois échantillons, mais celui de la ferrite semble être meilleur en présence de PC. De plus, l'ensemble des hydrates issus de ces deux phases semblent être formés dans des quantités légèrement plus importantes, ce qui pourrait être la raison des meilleures résistances en compression.

### **III. 2. Effet du lignosulfonate**

L'effet du LS durant le premier jour a été abordé dans la partie I ; il a été montré que dans le cas du ciment 1, l'ajout de 0,1% LS permet l'accélération de la précipitation de l'ettringite, et que 0,5 % LS retarde considérablement son hydratation. Dans le cas des ciments 2 et 3, les dosages étudiés en LS ont même comportement que l'ajout de 0,5 % LS dans le ciment 1. Il convient donc de s'intéresser à l'effet du LS à plus long terme dans ces configurations. De la même manière que pour le PC, le suivi d'hydratation des ciments en présence de LS a été effectué par DRX, ATG, et les résistances en compression ont été mesurées. L'effet du LS a été étudié dans les trois ciments.

#### **III. 2. 1. Effet du lignosulfonate sur le ciment 1**

À 1 jour d'hydratation, on remarque sur les diffractogrammes (Figure 4-20a) que l'ettringite a précipité en plus grande quantité dans la référence alors que l'ajout de LS mène à des quantités d'ettringite plus faible, diminuant avec la quantité de LS, et globalement un taux d'hydratation plus faible pour la ye'elinite et l'anhydrite. Dans le cas de 0,5 % LS, la quantité de monosulfoaluminate de calcium semble plus faible.

## Chapitre 4

Jusqu'à 7 jours d'hydratation, la quantité d'ettringite formée en présence de 0,1 % LS semble plus faible et la quantité d'anhydrite plus haute, montrant que la modification de la réactivité durant les premières heures affecte la quantité d'hydrates formés. Le monosulfoaluminate présent dans les échantillons contenant du LS diffracte pour des angles plus faibles, et cette phase va continuer à se former jusqu'à 56 jours d'hydratation dans le cas du dosage à 0,1 % LS.

D'autre part, à 7 jours d'hydratation de faibles quantités de strätlingite sont détectées par DRX (Figure 4-20a), montrant que comme dans le cas du PC, la bélite réagit plus tôt en présence de plastifiant. Avec 0,5 % LS, l'échantillon est trop carbonaté pour déduire la présence de strätlingite sur le diffractogramme, et le thermogramme ne présente pas de pertes de masse significatives à 170 °C, la strätlingite n'est donc pas détectée avant 56 jours d'hydratation, plus tard que la référence. Dès 7 jours on observe également, pour les deux dosages en LS, de faibles pertes thermiques à 450 °C associées à la présence de portlandite (Figure 4-21). Pour les dosages étudiés, la diminution de la quantité de bélite se fait très lentement (Figure 4-20b), une forte diminution est observée entre 2 et 6 mois. À 6 mois d'hydratation la présence de katoite est détectée (Figure 4-20c) ; elle est présente en quantité plus grande pour un ajout de 0,5 % LS, alors que l'échantillon contenant 0,1 % LS semble avoir autant de katoite que la référence, et une quantité de strätlingite plus faible. Le meilleur taux de conversion de la bélite est cependant obtenu pour ce dosage en LS (Figure 4-20b). D'autre part, l'hydroxyde d'aluminium n'est plus détecté quel que soit le dosage en LS (Figure 4-21).

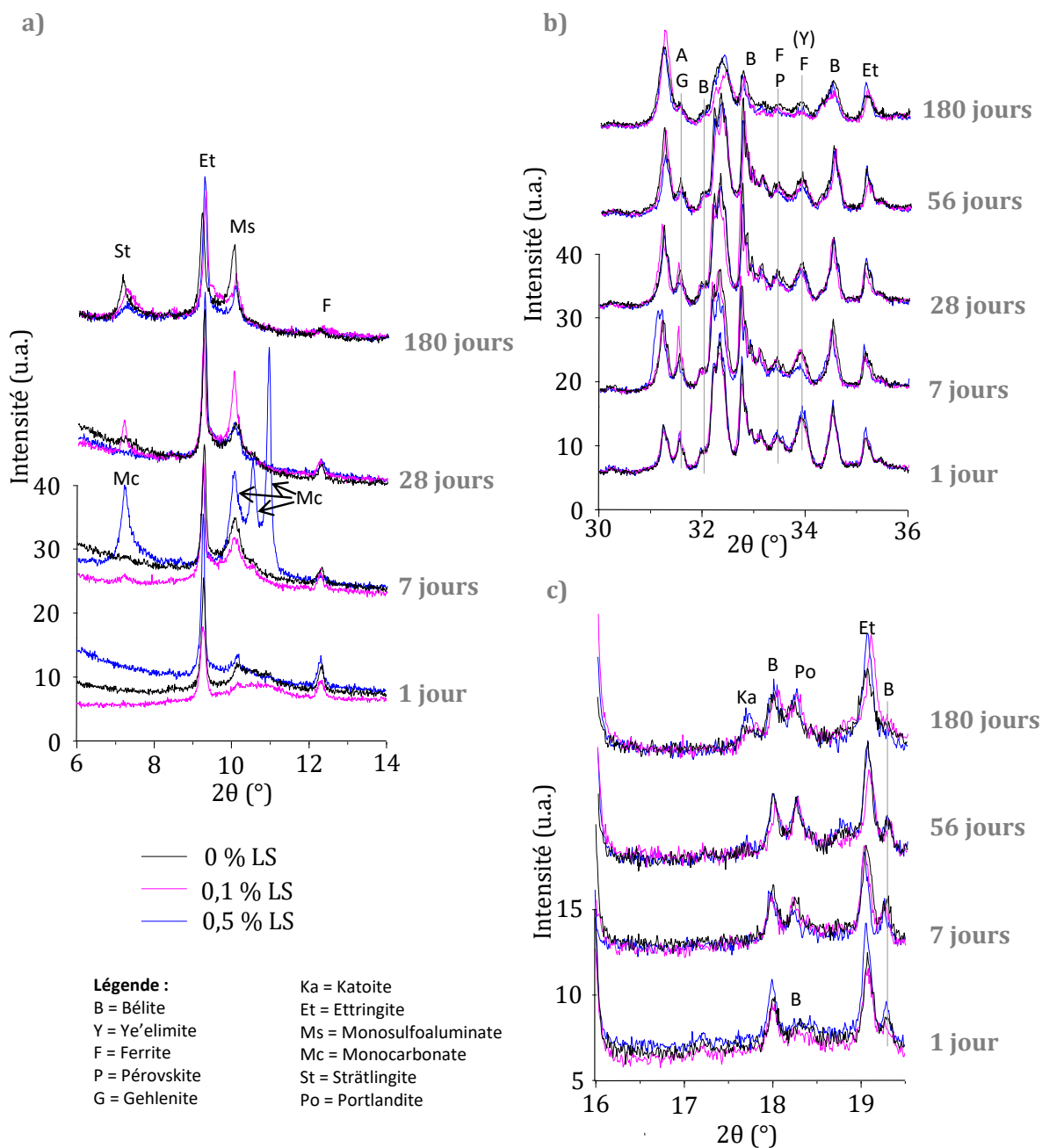
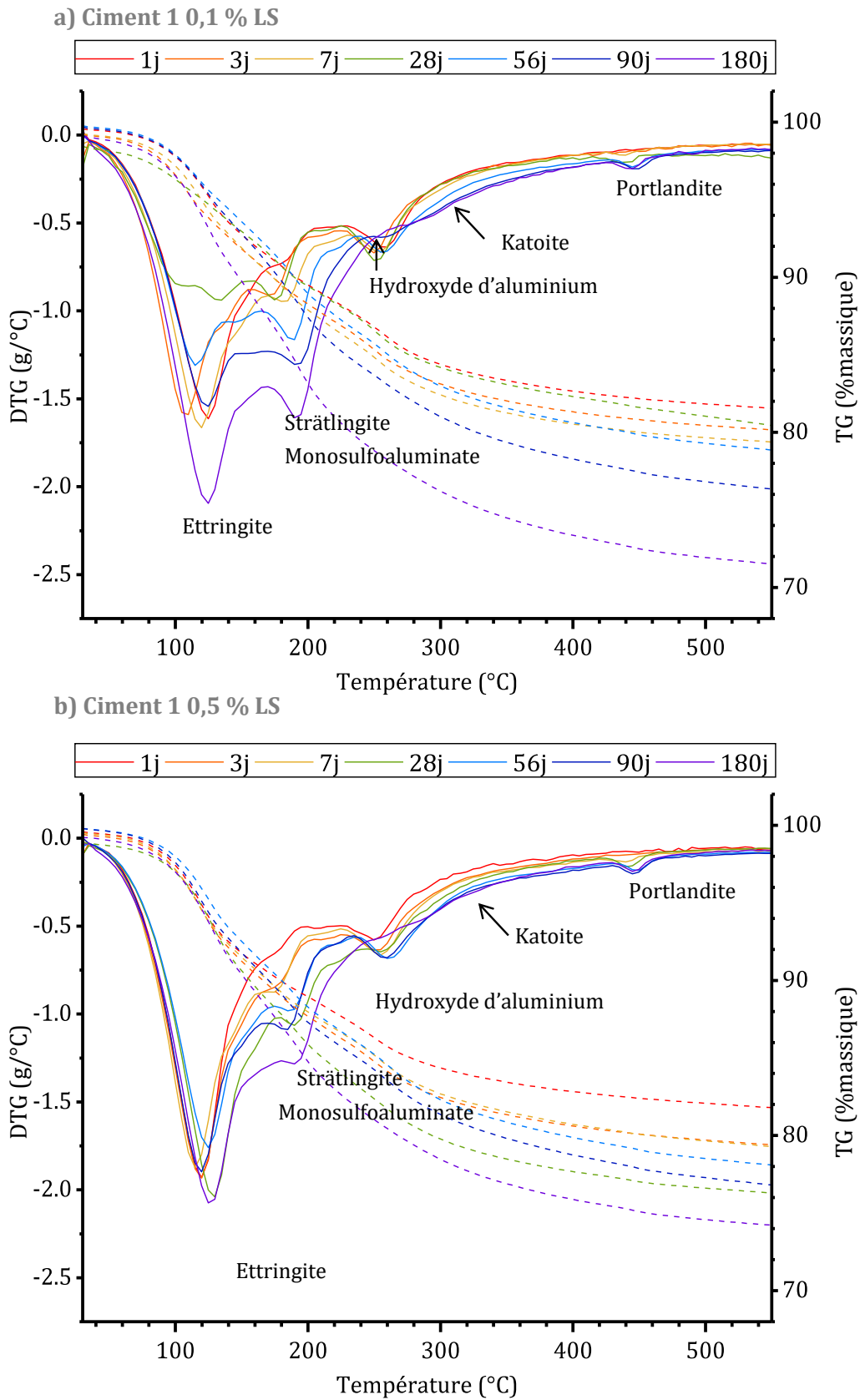


Figure 4-20 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 1 en présence de 0, 0,1 % et 0,5 % LS entre 1 jour et 6 mois d'hydratation

Ainsi, en présence de LS, les quantités d'ettringite formées sont plus faibles, mais la bélite semble s'hydrater plus tôt (apparition de strätlingite et de portlandite dès 7 jours). Les résultats sont assez similaires à ce qui a été observé en présence de PC. Le schéma général d'hydratation du ciment 1 en présence des deux dosages en LS étudiés est présenté sur la Figure 4-22.



## Effet de plastifiants sur l'hydratation de ciments BYF

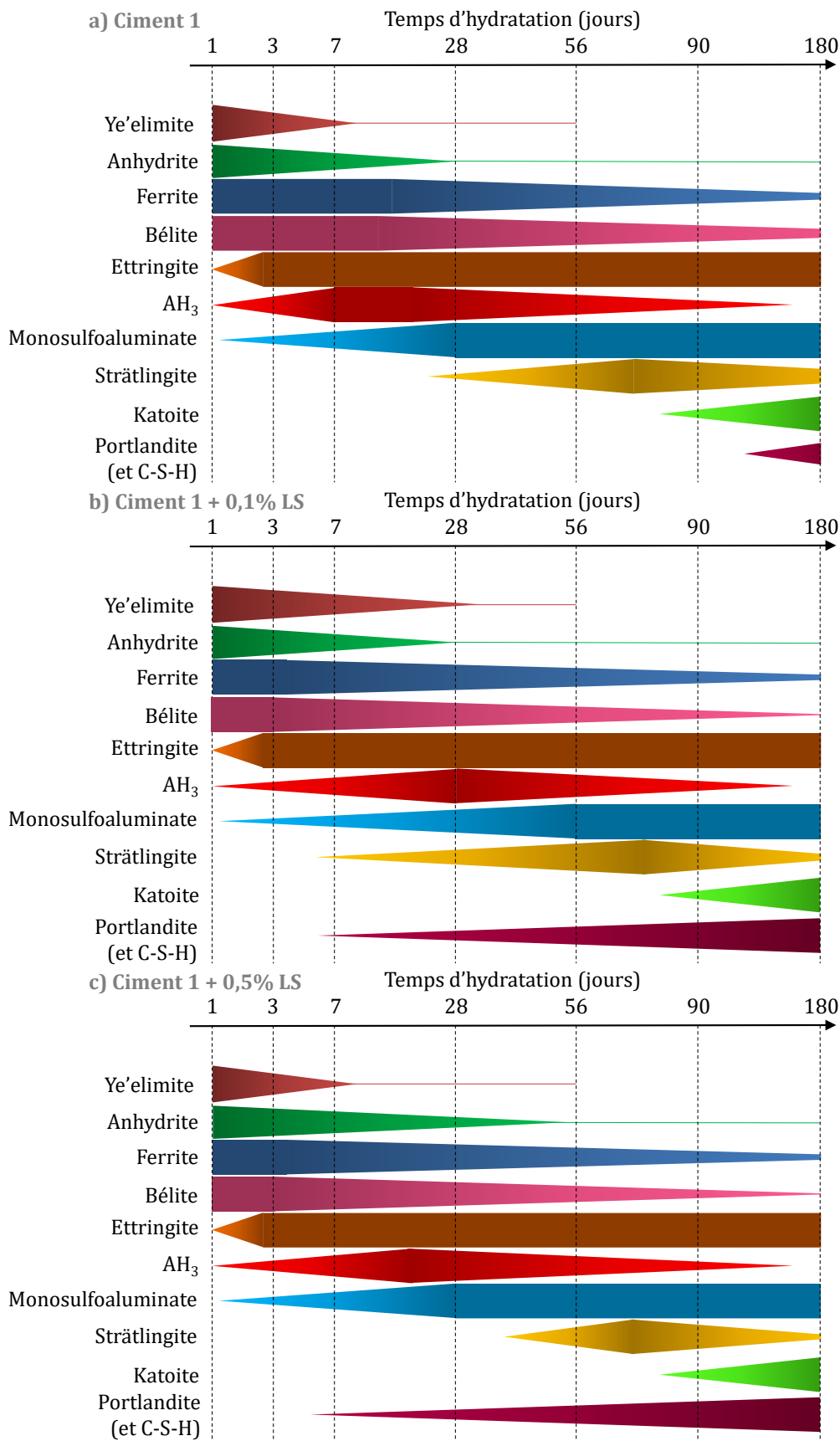


Figure 4-22 : Schéma qualitatif d'hydratation a) du ciment 1 et du ciment 1 contenant b) 0,1 % LS et c) 0,5 % LS



Les résistances en compression des différents ciments contenant ou non du LS sont présentées par la Figure 4-23. Les résistances mesurées sur le ciment 1 contenant 0,1 % LS semblent équivalentes à celles de la référence quelle que soit l'échéance, l'ajout de ce dosage en LS n'affecte donc pas les propriétés à long terme malgré les légères différences d'hydratation observées. L'ajout de 0,5 % LS semble les diminuer légèrement jusqu'à 90 jours, mais à 6 mois d'hydratation une grosse différence liée à l'ajout de 0,5 % LS est observée. Pourtant, les différences de composition entre les échantillons sont faibles à ce temps d'hydratation : légèrement moins de strätlingite que les deux autres, un peu plus de katoite ; de plus les intensités des pics de la bélite et de la ferrite sont équivalentes avec celles de la référence, montrant donc des taux d'hydratation équivalents.

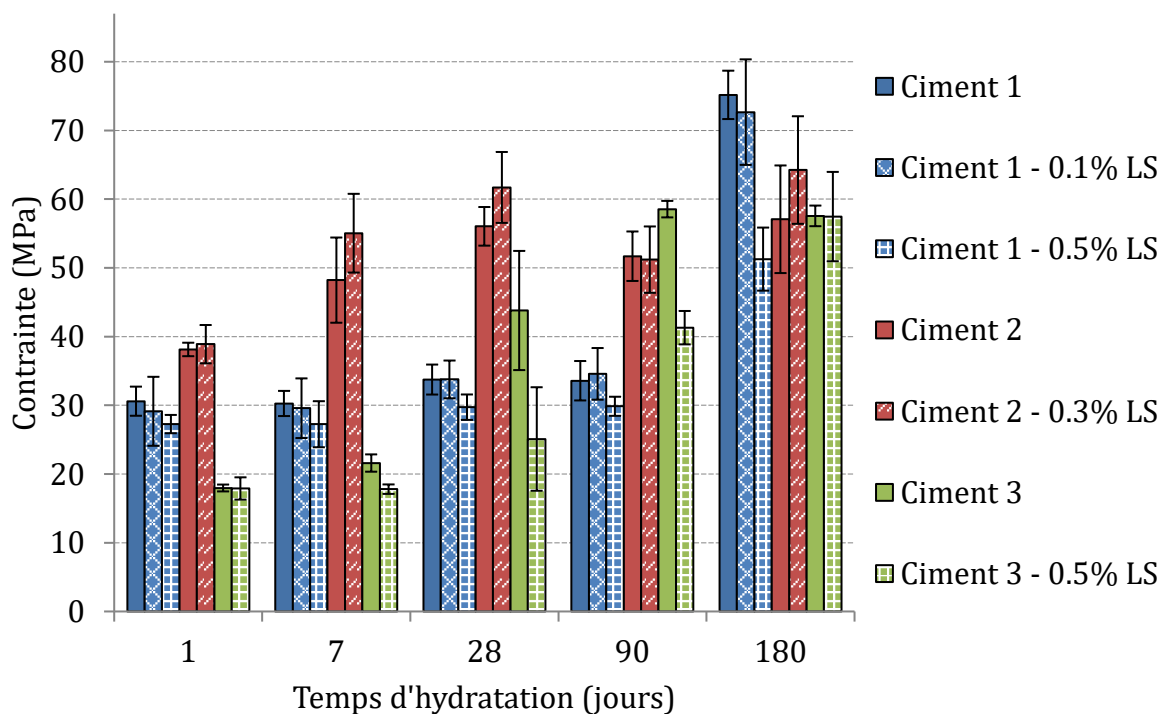


Figure 4-23 : Résistances en compression des pâtes de ciments 1, 2 et 3 en présence de LS entre 1 jour et 6 mois d'hydratation

Au vu de cette observation, il se peut également que ce soit la méthode de préparation des échantillons (Chapitre 2 partie II. 6) qui diminue les résistances en compression des échantillons contenant une grande quantité de LS. En effet, contrairement aux

protocoles normés où l'utilisation d'une table à choc permet l'élimination de l'ensemble des bulles d'air contenues dans la pâte, le protocole utilisé ne le permet pas. Compte tenu des interstices entre les différents éléments du moule, de la petite taille des échantillons et de la fluidité des pâtes (surtout celles contenant du plastifiant), intégrer l'utilisation d'une table à choc dans le protocole s'avère difficile. Dans le cas de l'ajout de LS, et particulièrement pour les dosages de 0,5 %, on observe lors du malaxage une grande quantité de macro-bulles d'air qui s'intègrent à la pâte, comme le montre la Figure 4-24b. Certains lignosulfonates sont utilisés comme entraîneurs d'air [146], il n'est donc pas étonnant qu'un fort dosage en LS puisse stabiliser des bulles d'air dans la pâte. Lors de la préparation des éprouvettes, l'ensemble de ces bulles visibles sont éliminées à l'aide du martelage à la spatule fine. Lors de la mesure des résistances en compression, les échantillons sont tous inspectés visuellement après rupture afin de vérifier la présence de macropores ; aucun n'est resté visible à l'œil nu. Cependant, il est possible que certains pores aient quand même été stabilisés par la présence de LS, menant à la diminution de la contrainte à la rupture. Il se peut donc que les résistances mesurées ne soient pas représentatives de ce qui aurait pu être obtenu en conditions normées, et que les résultats pour les forts dosages en LS, notamment 0,5 % LS, soient sous-évalués à cause de la présence d'une macroporosité non contrôlée. La mesure du volume poreux et de la taille des pores dans les échantillons aurait été d'une grande aide afin de déterminer la validité du protocole lorsque le ciment contient de telles quantités de LS.

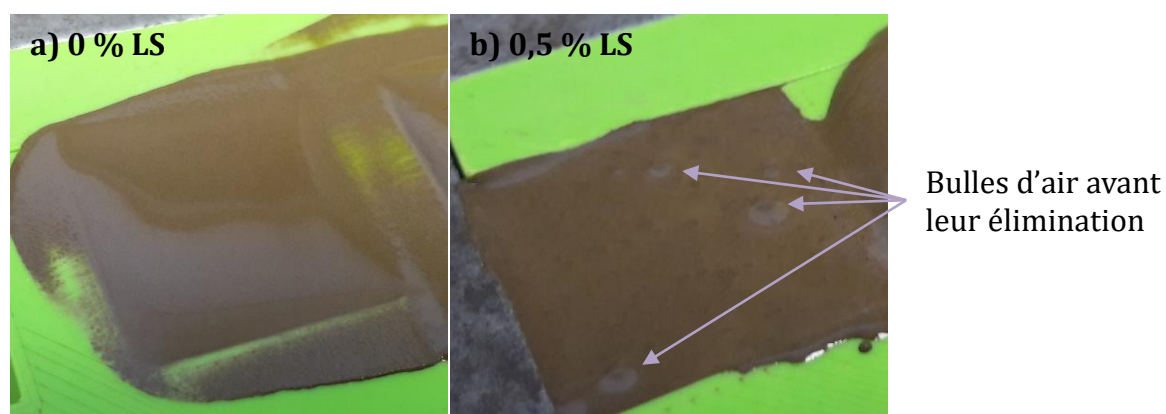


Figure 4-24 : Photographie de la mise en forme d'éprouvettes de ciment BYF a) sans LS, b) avec 0,5 % LS

### III. 2. 2. Effet du lignosulfonate sur le ciment 2

Les thermogrammes et diffractogrammes mesurés sont présentés respectivement sur la Figure 4-25 et la Figure 4-26. À 1 jour d'hydratation lors de l'ajout de 0,3 %LS dans le ciment 2, la quantité d'ettringite formée est équivalente, et celle de monosulfoaluminate semble plus faible. De plus il reste plus de ye'elimite et l'anhydrite que dans la référence, montrant un taux d'hydratation légèrement plus faible. Ceci est cohérent avec ce qui a été observé au premier jour et dans le cas du ciment 1. Les quantités d'ettringite deviennent équivalentes après 7 jours et le monosulfoaluminate continue de se former, bien que le taux de conversion de la ye'elimite ne soit pas rattrapé.

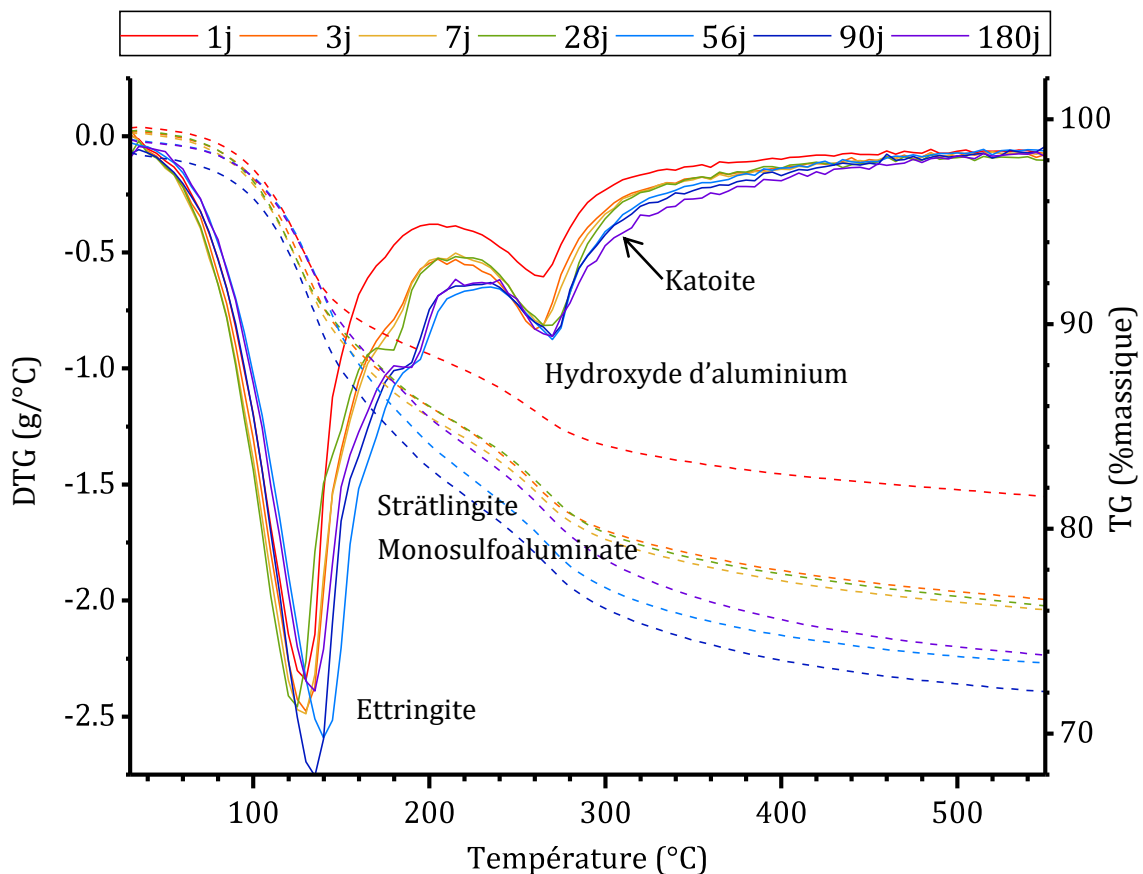


Figure 4-25 : Thermogrammes du ciment 2 contenant 0,3 % LS pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée

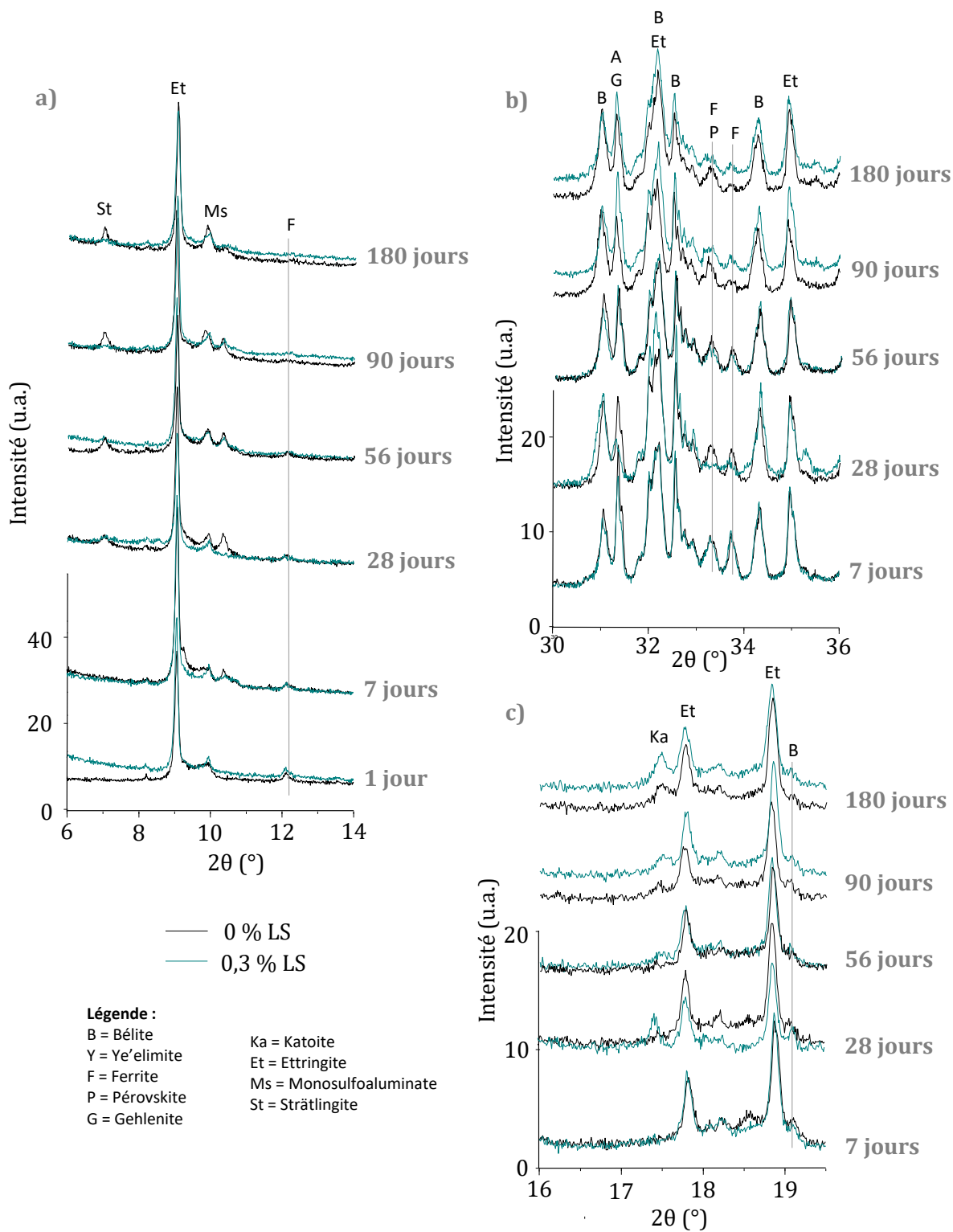


Figure 4-26 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 2 en présence de 0 et 0,3 % LS entre 1 jour et 6 mois d'hydratation

À 28 jours d'hydratation, la strätlingite a précipité (Figure 4-26a), cependant il semblerait qu'elle soit immédiatement déstabilisée dans le cas de l'ajout de LS. En effet,

cet échantillon contient moins de strätlingite et la katoite est détectée (Figure 4-26c), il contient également moins de ferrite que la référence (Figure 4-26a et b). Jusqu'à 6 mois d'hydratation, la strätlingite ne sera plus clairement détectée en présence de LS, et la quantité de bélite semble diminuer lentement (Figure 4-26b). La ligne de base est cependant plus haute en présence de LS, suggérant la présence de phases amorphes en quantités plus importantes. La katoite semble précipiter entre 90 jours et 6 mois. Comme dans la référence, il reste de l'hydroxyde d'aluminium dans le milieu.

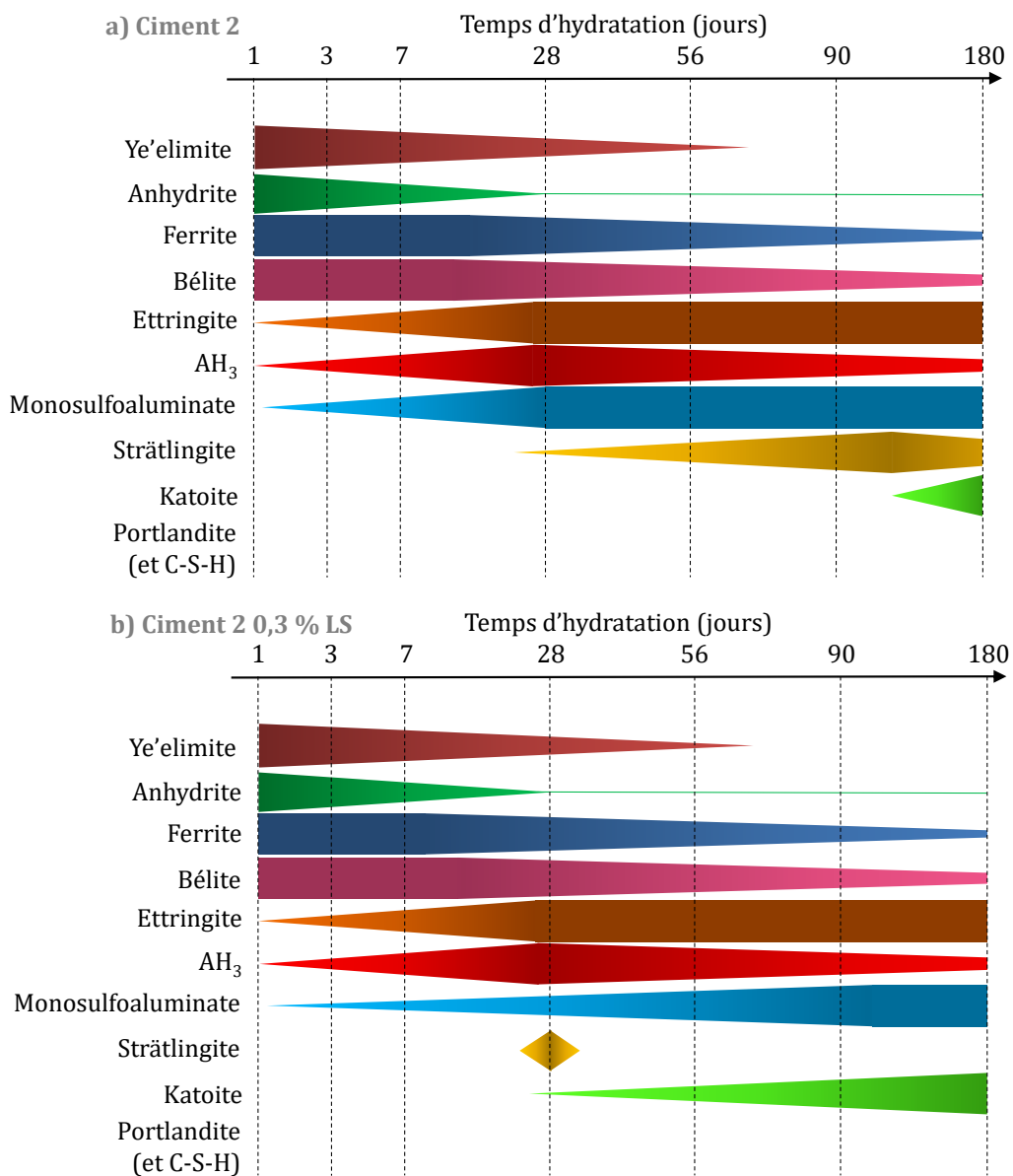


Figure 4-27 : Schéma qualitatif de l'hydratation a) du ciment 2 et b) du ciment 2 contenant 0,3 % LS

Le LS semble donc accélérer la dissolution de la ferrite. De plus, de manière encore plus marquée que dans le ciment 1, la strätlingite est déstabilisée plus rapidement en présence de LS ; sa quantité semble plus faible et celle de katoite plus élevée. La portlandite n'est jamais détectée dans ces échantillons du ciment 2. L'évolution qualitative des phases en présence dans le ciment 2 contenant 0,3 % LS est présentée sur la Figure 4-27.

D'autre part, sur la Figure 4-23 qui présente les résistances en compression des ciments, on remarque qu'à 1 jour d'hydratation, les résistances en compression sont équivalentes. Puis, tout au long des 6 premiers mois d'hydratation, l'échantillon contenant du LS montre les mêmes évolutions en résistances que sans le plastifiant mais avec des valeurs légèrement plus élevées. Pourtant, la réactivité semble peu différente entre 7 et 28 jours d'hydratation.

Des micrographie MEB des échantillons sur lesquels les résistances en compression à 90 jours ont été mesurées sont présentées par la Figure 4-28. On remarque que sans LS (Figure 4-28a), l'ettringite a une forme bien définie d'aiguilles qui semblent occuper tout l'espace, les cristaux observés sont bien plus fins que ce qui avait été observé à 1 jour d'hydratation (Figure 4-14a), suggérant une précipitation secondaire de l'ettringite. En présence de 0,3 % LS (Figure 4-28b), l'ettringite a une morphologie bien différente. En effet, les cristaux sont bien plus épais, plus courts, et difficiles à reconnaître. Dans ce cas, la morphologie des cristaux semble n'avoir que peu évoluée depuis 1 jour d'hydratation (Figure 4-14). Il se peut que la morphologie de ces cristaux, formés bien plus lentement dans le cas du LS, soit à l'origine de l'amélioration des résistances en compression du ciment 2.

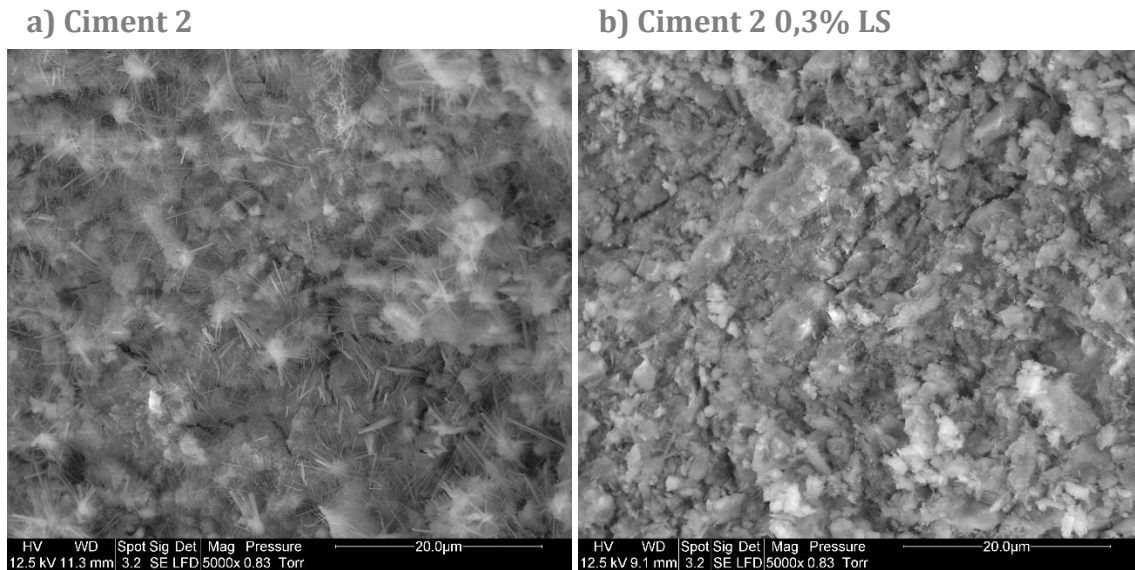


Figure 4-28 : Micrographies MEB du ciment 2 à 90 jours d'hydratation a) sans LS, b) avec 0,3 % LS

### III. 2. 3. Effet du lignosulfonate sur le ciment 3

Les diffractogrammes et thermogrammes du ciment 3 contenant ou non du LS sont présentés respectivement sur la Figure 4-29 et la Figure 4-30. À 1 jour d'hydratation, qu'il y ait du LS ou non, la ye'elinite a totalement été consommée et il reste de l'anhydrite dans le milieu. En présence de 0,5 % LS, moins de monosulfoaluminate est formé, alors que la quantité d'ettringite est plus importante (Figure 4-29a) en accord avec la plus grande consommation d'anhydrite par rapport à la référence. Ce résultat est également cohérent avec ce qui a été vu sur la réactivité à court terme (partie I. 1. 2). En effet les courbes calorimétriques montraient également un second pic (correspondant à la formation d'ettringite) de même intensité mais plus large, et un troisième pic (correspondant à la formation de monosulfoaluminate) de même largeur et moins intense.

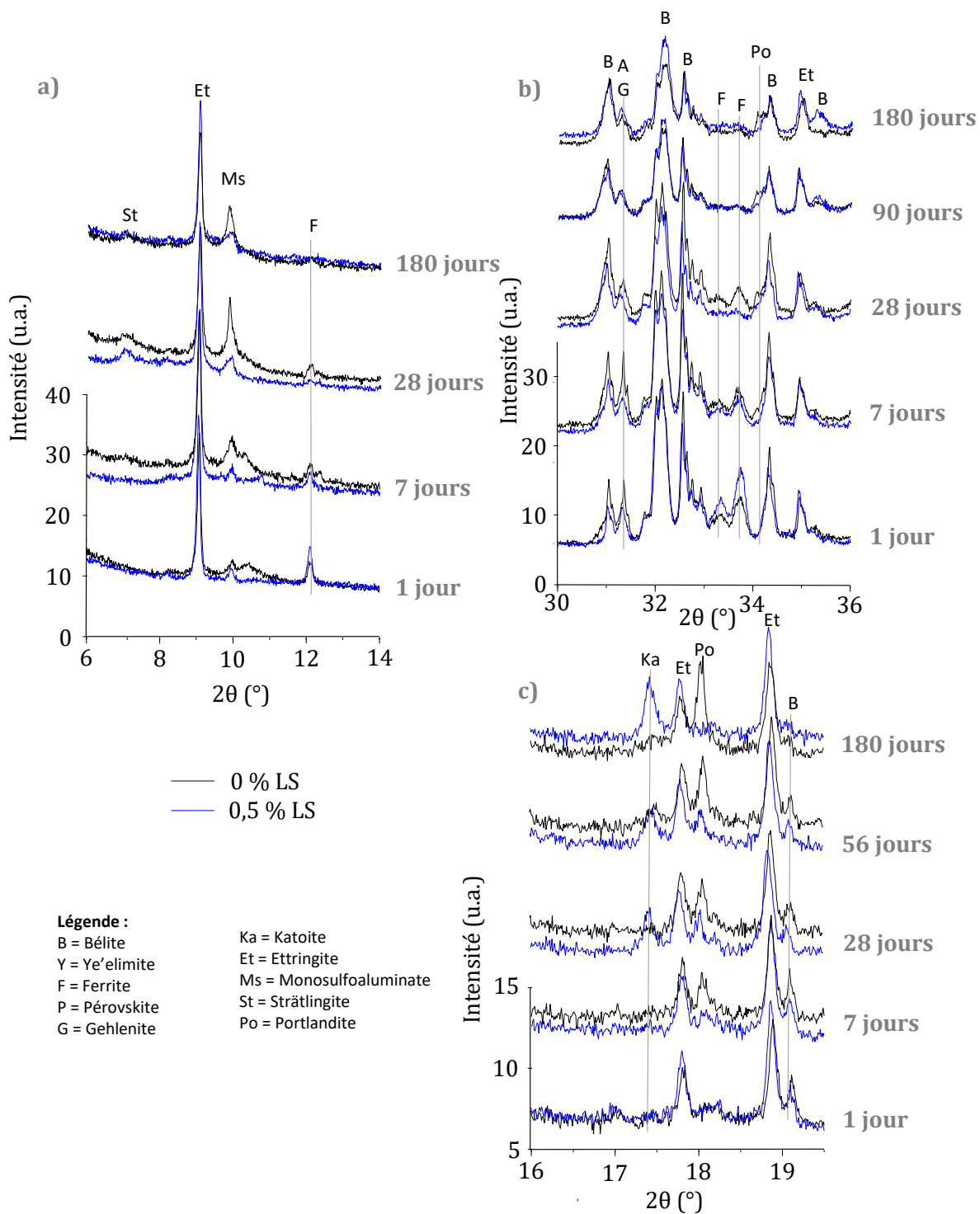


Figure 4-29 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 3 en présence de 0 et 0,5 % LS entre 1 jour et 6 mois d'hydratation



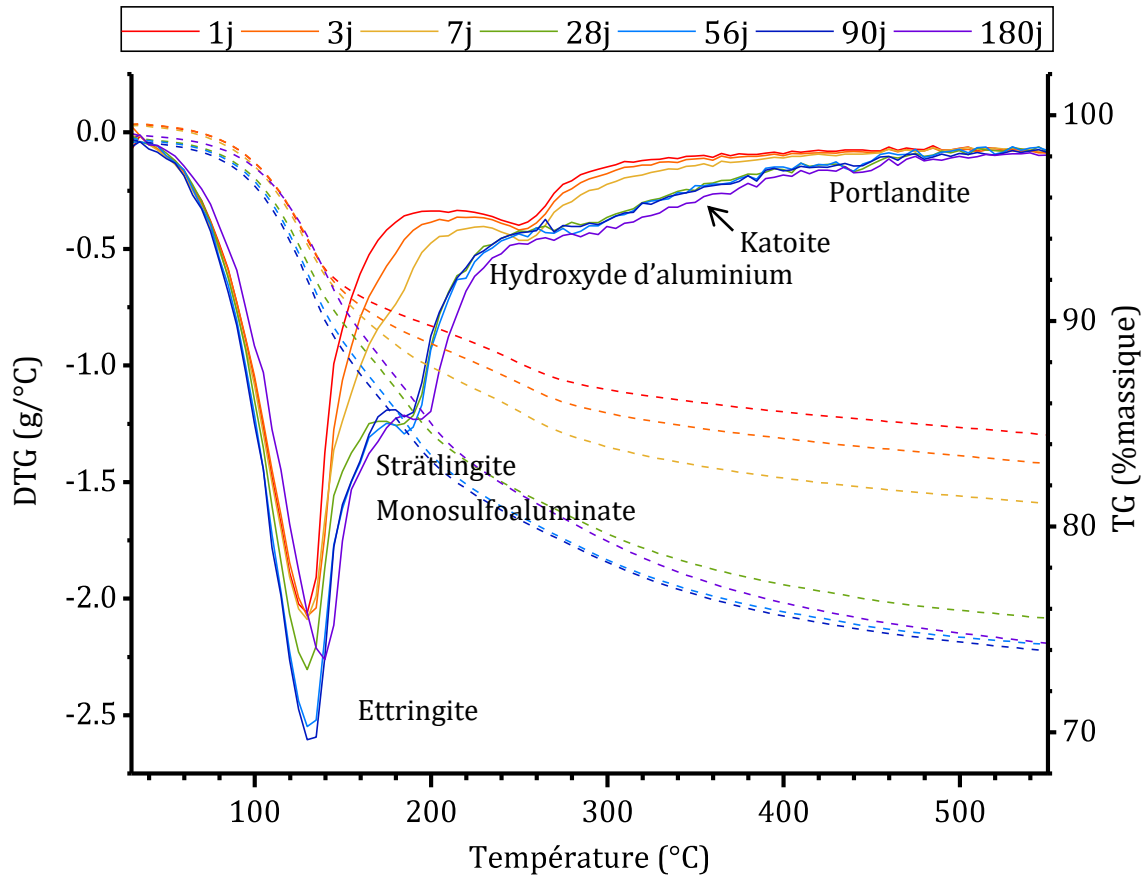


Figure 4-30 : Thermogrammes du ciment 3 contenant 0,5 % LS pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée

De plus, la bélite semble un peu mieux consommée au premier jour dans l'échantillon contenant 0,5 % LS (Figure 4-29b). La consommation de la bélite à ce stade est cohérente avec le quatrième pic d'hydratation observé par calorimétrie isotherme (partie I. 1. 2). Cependant jusqu'à 7 jours d'hydratation, la quantité de ferrite est plus importante, montrant que le LS retarde légèrement la réactivité de la ferrite dans le ciment 3. À cette échéance, la portlandite n'est pas observée en présence de LS (Figure 4-29c et Figure 4-30), contrairement à la référence, mais la bélite semble avoir réagi. Ceci peut être dû à la forte teneur en LS dans la solution interstitielle au jeune âge, en effet s'il en reste dans le milieu à ces temps d'hydratation, la présence de polymères peut inhiber la nucléation et la croissance des C-S-H [4], qui est supposée précipiter en même temps que la portlandite. De plus, les pics de la strätlingite sont également peu visibles dans le cas de l'ajout de LS, ceci peut également être lié aux fortes quantités de LS restant en solution. En effet, les phases AFm telles que la strätlingite sont susceptibles de

former des organominéraux en présence de plastifiants [83], ce qui expliquerait que cette phase puisse devenir amorphe aux rayons X. À 28 jours par contre, différents hydrates de la bélite sont détectés : la strätlingite, la katoite (qui ne sera pas visible dans la référence qu'à 56 jours), et la portlandite. La portlandite précipite en faible quantité, qui n'évolue pas jusqu'au moins 6 mois d'hydratation. D'autre part à 28 jours, la ferrite et l'anhydrite visibles dans la référence ont totalement réagi en présence de LS (Figure 4-29b). Jusqu'à 90 jours, les quantités de strätlingite et de bélite diminuent (Figure 4-29a et b) puis peu d'évolutions sont visibles sur les diffractogrammes à 6 mois d'hydratation.

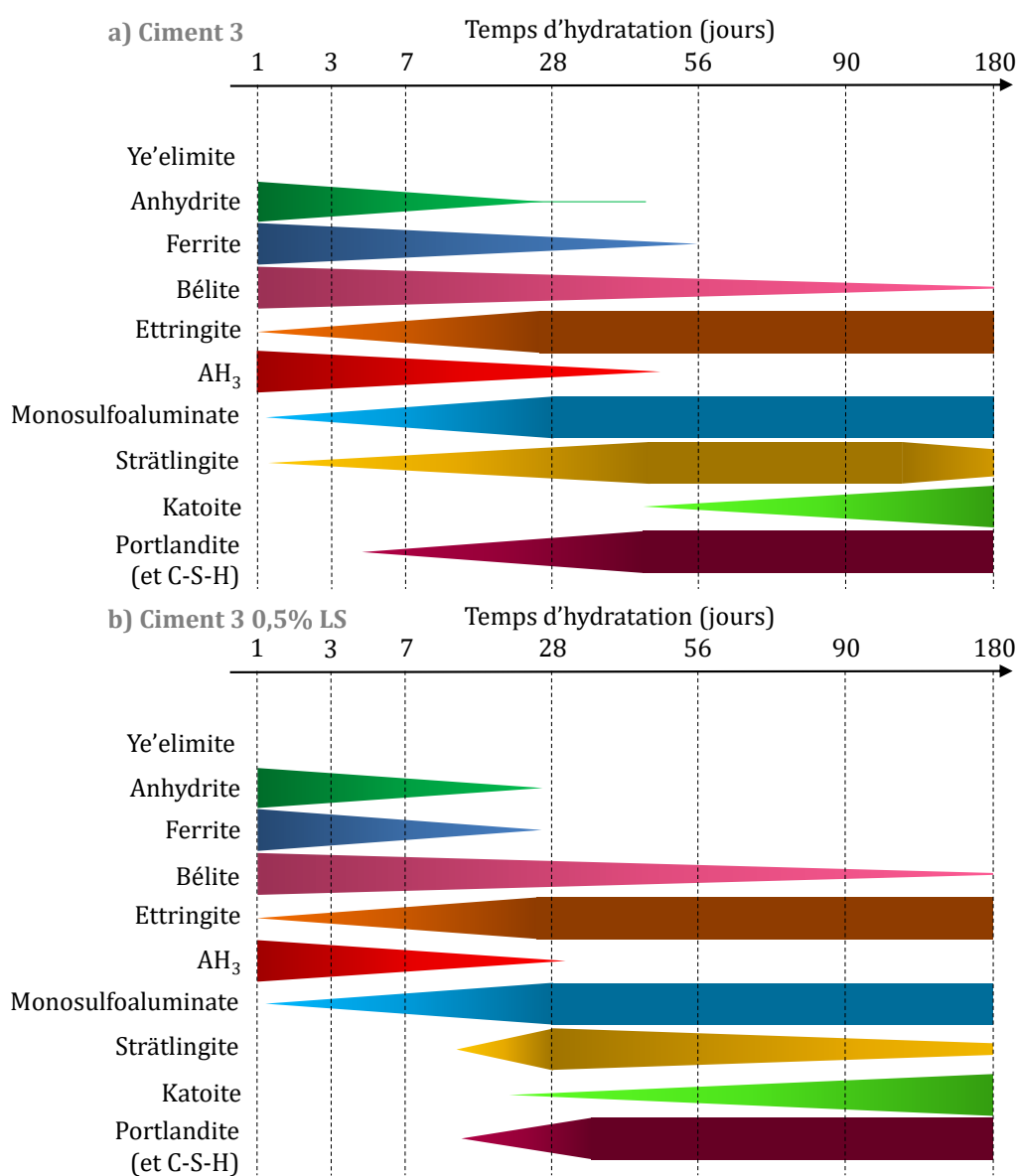


Figure 4-31 : Schéma qualitatif de l'hydratation a) du ciment 3 et b) du ciment 3 contenant 0,5 % LS

L'évolution qualitative des phases en présence dans le ciment 3 contenant 0,5 % LS est présentée sur la Figure 4-27.

Les résistances en compression présentées par la Figure 4-23 montrent que l'ajout de LS dans le ciment 3 n'affecte pas ses résistances au premier jour, mais une diminution est observée à partir de 7 jours. À 7 jours, cette diminution peut être expliquée par le retard de précipitation de la portlandite, qui contrairement à la référence, n'est pas observée dans l'échantillon contenant 0,5 % LS. Ces résultats va dans le sens du postulat fait dans le Chapitre 3 partie II. 2. 4 selon lequel la précipitation de la portlandite (accompagnée de C-S-H) apporte des résistances mécaniques à la pâte. Lors de la précipitation de cette phase à 28 jours (en plus faibles quantités), les résistances en compression augmentent mais ne rattrapent pas celles de la référence. Peu d'évolutions sont observées par DRX entre 90 et 180 jours, cependant les résistances augmentent fortement. Cela implique deux possibilités : l'évolution de l'hydratation se fait au niveau d'hydrates non détectables par diffractométrie des rayons X, c'est-à-dire que les hydrates formés sont amorphes ; ou la mesure des résistances est, comme proposé dans la partie III.1, non significative pour un dosage si élevé en LS (0,5 % LS) à cause de la macroporosité liée à la méthode de préparation des éprouvettes.

### **III. 2. 4. Discussion sur l'hydratation à long terme en présence de plastifiants**

Le PC semble donc avoir un léger effet sur l'hydratation : la formation initiale d'AFm est moins importante, puis la bélite et la ferrite semblent réagir plus tôt en de faibles proportions. Ceci peut être lié à la meilleure dispersion des particules au jeune âge, en effet une meilleure dispersion implique (i) une meilleure répartition des particules (moins agglomérées en présence de PC), et (ii) l'homogénéité dans l'espace interparticulaire. Notamment, la dispersion, au sein de la pâte, des particules d'ettringite formées limite leur agglomération sur les surfaces chargées négativement telles que la bélite. Donc lorsque la pâte durcit, on peut imaginer une meilleure répartition et accessibilité de la bélite en présence de PC, menant à une meilleure répartition de sa dissolution au sein de la pâte, et par conséquent une meilleure répartition des C-S-H (en quantité et en composition), menant à de meilleures résistances mécaniques. Il serait intéressant d'évaluer la validité de cette hypothèse, notamment grâce à des mesures de

porosité ainsi que de la composition des C-S-H formés, par exemple par EDX sur des sections polies. De plus, l'espace non utilisé par les phases AFm en début d'hydratation devient disponible pour la précipitation des hydrates de la bélite et de la ferrite (portlandite, strätlingite). La morphologie de l'ettringite peut également modifier l'espace occupé par cette phase, comme l'a particulièrement montré la Figure 4-28. Un effet similaire a été observé en faisant varier le rapport e/c d'un ciment BYF [34], et cet effet est d'autant plus probable puisque la morphologie de l'ettringite a été impactée par l'ajout du PC, donnant globalement des cristaux plus courts.

Dans le cas du LS, ces effets semblent être les mêmes, sauf dans le cas du ciment 3, seul ciment dans lequel la quantité d'ettringite formée est plus importante que la référence au premier jour. L'explication proposée dans le cas du PC est donc applicable au LS, sauf pour le ciment 3.

Le ciment 3 est celui qui a le plus faible taux d'adsorption du LS, cela a été montré pour tous les dosages testés, et jusqu'à 2 heures d'hydratation pour le dosage de 0,5 %. Au vu des faibles quantités de ye'elimeite qu'il contient, cette plus faible absorption suffit à retarder son hydratation de manière plus importante que pour le ciment 1, comme montré dans la partie I. À la fin de la période de faible activité, lorsque l'ettringite précipite massivement, il reste donc une grande quantité de LS disponible (ce qu'il restait en solution et ce qui n'est plus absorbé à la surface de la ye'elimeite), pour catalyser la formation d'ettringite. Il se peut que cette formation plus importante d'ettringite à 1 jour limite la quantité d'eau libre et d'espace disponible par rapport à la référence, menant au retard d'hydratation de la ferrite et de la bélite. En effet il a été montré sur les micrographies MEB à 1 jour (Figure 4-15) que l'ettringite est beaucoup plus diffuse dans l'échantillon et qu'elle recouvre une grande partie des phases anhydres et prend plus d'espace. Il a déjà été montré qu'une plus grande réactivité à court terme affecte négativement la formation d'hydrates à plus long terme [34,40].

## Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons pu prouver la compatibilité entre des plastifiants de deux familles différentes (LS et PC) et les ciments BYF étudiés. En effet, les deux plastifiants étudiés fluidifient la pâte durant la période de faible activité thermique, et ne semblent

## Chapitre 4

pas affecter négativement les résistances en compression pour les faibles dosages. La validité du protocole de fabrication des éprouvettes n'est cependant pas certaine pour les dosages de 0,5 % LS. Le LS, ayant une efficacité moindre, nécessite d'être introduit dans de plus grandes quantités que le polycarboxylate pour une fluidification similaire ; de plus le PC ne doit pas être introduit dans de grandes quantités car à partir de 0,06 %, la pâte se déstabilise.

Les deux plastifiants peuvent retarder l'hydratation de la ye'elinite, contribuant à la fluidification de la pâte en retardant la précipitation d'ettringite ; ils ont cependant des mécanismes de retard différents. Le PC retarderait l'hydratation en retardant la croissance de l'ettringite, alors que le LS retarderait l'hydratation en limitant la dissolution des hydrates par son adsorption à leur surface.

En effet, pour de faibles dosages, le LS ne rallonge pas la période de faible activité. Ce comportement a été associé à son adsorption seulement sur la surface des cristaux d'ettringite. Dans ce cas, après la période de faible activité, la précipitation d'ettringite est accélérée en présence de LS. Des pistes pour expliquer ce comportement ont été identifiées (complexation d'ions par le LS menant à une sursaturation plus importante, sites de nucléation créés par le LS), mais de plus amples recherches sont nécessaires pour expliquer fermement la précipitation plus rapide d'ettringite. En présence de plus fortes quantités de LS, il s'adsorbe sur l'ettringite, dont la surface devient saturée, puis il s'adsorbe également sur les phases anhydres. Cela mène à une plus forte réduction du seuil d'écoulement et à la limitation de la vitesse de dissolution des phases anhydres (notamment la ye'elinite), ce dernier point étant à l'origine du rallongement de la période de faible activité.

Le rallongement de la période de faible activité semble dépendre des facteurs influant sur l'adsorption du LS : la composition initiale du ciment, les cinétiques d'hydratation (espèces en présence et leur charge de surface), la taille des particules (surface spécifique disponible pour l'adsorption du LS). Le ciment 2 qui contient le plus de phases aluminates est celui qui consomme le plus de LS malgré sa plus faible surface spécifique, et est le mieux retardé par de faibles quantités de LS. Sa plus lente cinétique d'hydratation ainsi que sa grande consommation de LS lui permettent de conserver une bonne fluidité même à 40 minutes d'hydratation.

D'autre part, la dispersion des particules observée durant les premières heures d'hydratation semble influencer sur l'hydratation à plus long terme. En effet, la bélite semble réagir plus tôt dans la plupart des ciments contenant du plastifiant. Ce comportement a notamment été attribué à l'inversion de la charge de surface de l'ettringite, et à la meilleure répartition des phases anhydres liées à l'utilisation de plastifiant. Cela mène à une amélioration des résistances en compression à long terme, sauf dans le cas des forts dosages en LS où l'on ne peut statuer car la méthode de préparation des échantillons mène probablement à une sous-estimation de ces résistances.

L'ensemble des effets du polycarboxylate et du lignosulfonate lorsqu'ils sont ajoutés à des dosages suffisants pour retarder l'hydratation sont synthétisés dans la Conclusion générale sur la Figure 0-1



# Chapitre 5 - Maîtrise de la cinétique d'hydratation des BYF par utilisation du borax

<b>CHAPITRE 5 - MAITRISE DE LA CINETIQUE D'HYDRATATION DES BYF PAR UTILISATION DU BORAX .....</b>	<b>191</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>192</b>
<b>I. Effet du borax sur la pâte à l'état frais.....</b>	<b>192</b>
I. 1. Effet du borax sur l'hydratation à court terme .....	192
I. 1. 1. Effet du dosage en borax .....	192
I. 1. 2. Influence du ciment sur l'effet du borax .....	194
I. 1. 3. Evolution de la composition au cours des premières heures .....	198
I. 2. Suivi de viscosité.....	200
I. 3. Effet de la combinaison LS – borax sur l'hydratation .....	204
<b>II. Effet du borax sur l'hydratation à plus long terme .....</b>	<b>207</b>
II. 1. Effet du borax sur l'hydratation du ciment 1 .....	207
II. 2. Effet du borax sur l'hydratation du ciment 2 .....	212
II. 3. Effet du borax sur l'hydratation du ciment 3 .....	216
II. 4. Conclusion sur l'effet du borax sur l'hydratation à long terme des ciments BYF .....	221
<b>Conclusion.....</b>	<b>221</b>



## Introduction

Ce chapitre traite de l'effet d'un retardateur, le borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), sur l'hydratation des ciments BYF. Au vu du durcissement rapide de ces ciments, qui concorde notamment avec la précipitation massive d'ettringite entre 1 et 2 heures d'hydratation, il est important de comprendre comment retarder leur hydratation à l'aide d'adjuvants. De plus, il a été mentionné dans le Chapitre 4 que la précipitation d'ettringite au cours de la période de faible activité réduit l'ouvrabilité de la pâte : retarder sa précipitation peut être une bonne manière d'allonger le temps durant lequel la pâte conserve son ouvrabilité. Les composés borés sont connus pour retarder drastiquement l'hydratation des ciments Portland, et dans une moindre mesure les ciments sulfoalumineux [151], faisant du borax un retardateur intéressant pour cette dernière famille de ciments.

Dans ce chapitre, l'effet du borax (B) a été étudié sous différentes perspectives. Tout d'abord, son effet sur l'hydratation de la pâte à l'état frais a été étudié. En travaillant sur trois ciments de composition différente, une première approche de l'effet de la composition du ciment sur l'influence du borax a été abordée. De plus, les effets du borax sur la fluidité de la pâte au cours du temps ont été mesurés. La compatibilité et les effets combinés entre le borax et le lignosulfonate (LS, étudié dans le Chapitre 4) ont été évalués en termes d'hydratation durant les premières heures. Par ailleurs, les effets du borax à plus long terme ont également été mesurés, notamment par suivi de l'assemblage de phases des ciments au cours du temps et de leurs résistances en compression.

## I. Effet du borax sur la pâte à l'état frais

### I. 1. Effet du borax sur l'hydratation à court terme

#### I. 1. 1. Effet du dosage en borax

Les courbes calorimétriques sont présentées sur la Figure 5-1. Pour toutes les mesures, on remarque que l'ajout de borax provoque une augmentation de l'intensité du second pic d'hydratation ainsi qu'une diminution de l'intensité du troisième. Pour le ciment 3

(Figure 5-1c), le second pic devient même plus important que le troisième en présence du borax. Plus le dosage en borax augmente, plus les pics deviennent larges : les dégagements thermiques d'hydratation sont étalés dans le temps.

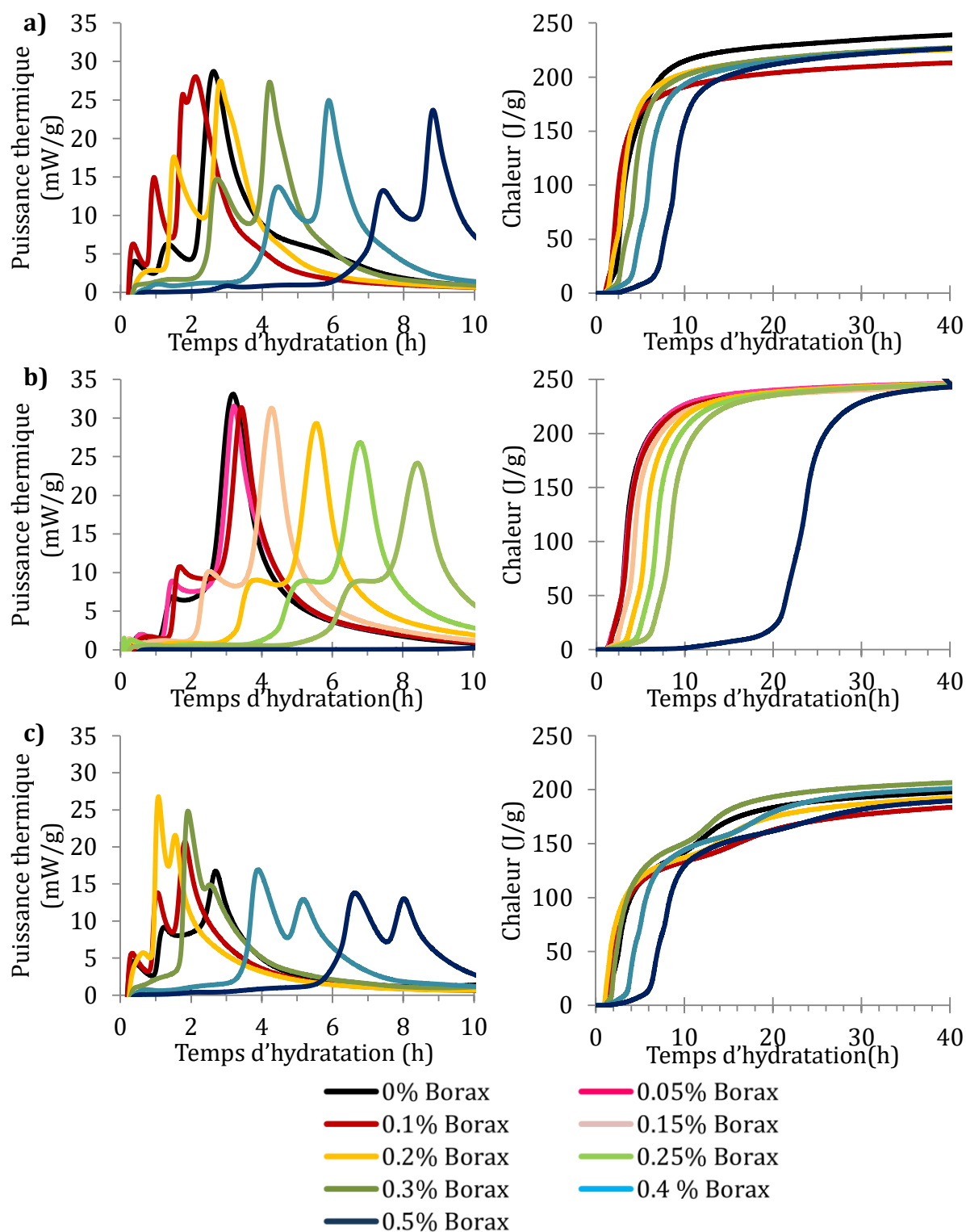


Figure 5-1 : Courbes de calorimétrie isotherme (25 °C) des ciments en présence de différentes quantités de borax a) ciment 1, b) ciment 2 et c) ciment 3

De plus, l'ajout de borax provoque également une modification de la période de faible activité thermique. En présence de faibles quantités de borax, la durée de cette période est équivalente ou plus courte que lorsqu'il n'y a pas de borax dans le milieu, puis elle s'allonge avec l'augmentation du dosage comme illustré par la Figure 5-1 et sera par la suite illustré sur la Figure 5-2.

De plus, pour les ciments 1 et 3 dont les dosages en borax qui rallongent la période de faible activité ( $> 0,3 \%$ ), durant cette période, la Figure 5-1 montre des dégagements de chaleur croissants, alors que durant celle du ciment 2 la puissance thermique mesurée est constante et quasi-nulle. Cela implique un blocage des réactions d'hydratation (précipitation d'ettringite) dans le ciment 2 (qui sera investiguée dans la partie I. 1. 3), mais pas dans des deux autres ciments.

Dans le cas du ciment 3, le 4<sup>ème</sup> pic d'hydratation qui correspond à l'hydratation de la ferrite et de la bélite est visible sur la courbe de chaleur (Figure 5-1c, à droite) par l'augmentation de chaleur d'hydratation débutant autour de 10 heures d'hydratation. Cette augmentation de chaleur reste visible même en présence de borax, cette augmentation est plus diffuse dans le temps et débute dans des ordres de temps similaires.

Par la suite, afin de limiter les systèmes d'études, les ciments 1 et 3 seront étudiés pour des dosages de 0,2 et 0,4 % de borax. En effet, dans ces ciments, un dosage de 0,2 % B n'allonge pas la période de faible activité et accélère légèrement l'hydratation, et un dosage de 0,4 % B allonge la période de faible activité. Pour cette dernière raison, le ciment 2 sera étudié à un dosage de 0,2 % B.

### **I. 1. 2. Influence du ciment sur l'effet du borax**

Sur la Figure 5-1, on remarque qu'un même dosage en borax mène à des retards d'hydratation plus ou moins longs selon le ciment BYF dans lequel il est ajouté : le borax semble mieux retarder le ciment 2 que les ciments 1 et 3. Sur ces derniers, le borax semble avoir un effet retard similaire voire légèrement plus important sur le ciment 1.

Puisque les deux ciments contiennent une quantité équivalente d'anhydrite (10 %), cette différence d'effet retard du borax pourrait être liée à cette quantité d'anhydrite. En effet, Champenois et al. [61] ont montré dans le cas d'un CSA à faible teneur en bélite hydraté

en présence de borax que des quantités de gypse croissantes allongent la période de faible activité. La Figure 5-2 présente le temps de la période de faible activité thermique du clinker C2 contenant la même quantité d'anhydrite naturelle que les deux autres ciments (10 %) en présence de quantités croissantes de borax. Les points ont été déterminés par calorimétrie isotherme, en notant le temps pour lequel la puissance thermique commence à augmenter lors du second pic d'hydratation. On remarque que le retard engendré par le borax dans ce nouveau ciment semble moins important pour les faibles dosages, confirmant en partie cette hypothèse, mais pour les plus hauts dosages, il est équivalent à celui provoqué sur le ciment 2. La quantité d'anhydrite a donc une incidence sur l'effet retard du borax, mais ce n'est pas le paramètre le plus important.

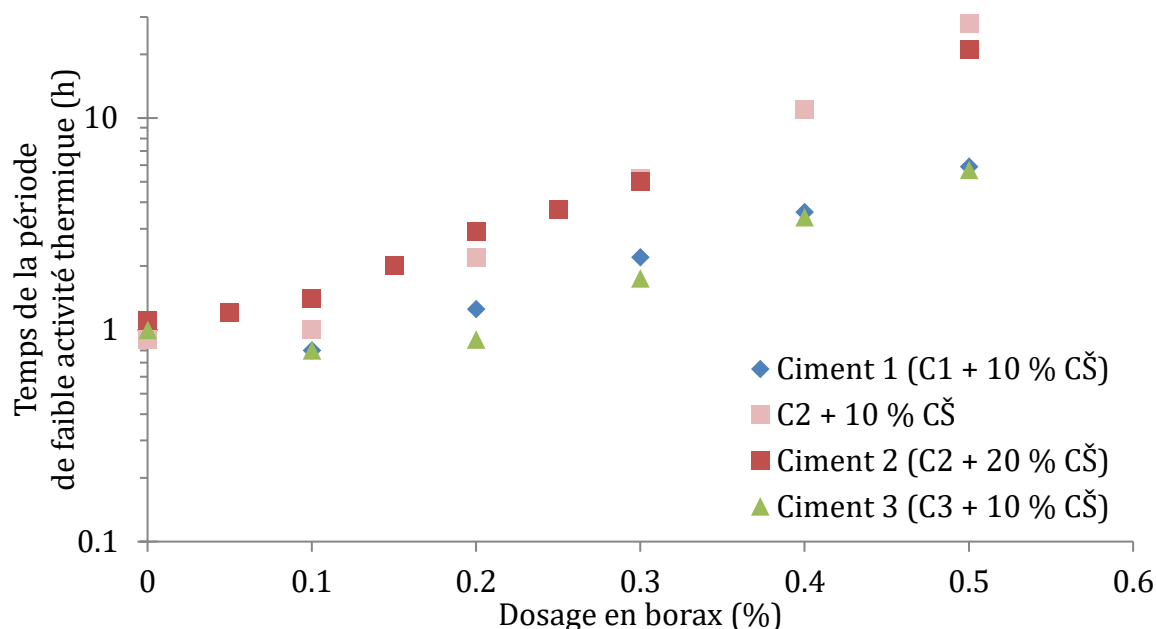


Figure 5-2 : Effet du dosage en borax sur la durée de la période de faible activité thermique

Pour de mêmes dosages en borax, le retard semble se faire de manière plus importante dans l'ordre : ciment 2 > C2 + 10 % CŠ > ciment 1 > ciment 3. Cet ordre peut correspondre à deux caractéristiques des ciments anhydres qui influent sur la réactivité à court terme :

## Chapitre 5

- la quantité croissante de particules fines contenues dans les poudres de ciment anhydre (i.e. moins il y a de particules submicroniques, plus le ciment est retardé par un même dosage en borax),
- et la quantité croissante d'alcalins (i.e. moins il y a d'alcalins, plus le ciment est retardé par un même dosage en borax).

L'adsorption du bore à la surface des particules est le mécanisme de retard proposé par Tan et al. [109] dans le cas de CSA. En effet, ils ont identifié la précipitation d'une espèce solide contenant du calcium et du bore, qui précipite à la surface des particules de ciment et limiterait ainsi la dissolution des phases anhydre. Champenois et al. [61] ont également étudié l'effet du borax sur l'hydratation d'un CSA, et ont identifié la précipitation d'une espèce solide borée, l'ulexite (de formule  $\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en début d'hydratation. Ils ont remarqué que plus la quantité d'ulexite précipitée est importante, plus la durée de la période de faible activité est allongée. Dès que cette phase se dissout, les réactions d'hydratation reprennent. Tant que l'ulexite n'est pas dissout, le pH de la solution interstitiel reste bas. La précipitation d'une telle phase n'a pu être identifiée dans les CSAB dans l'étude Bullejahn et al. [5], ni dans cette étude, comme il sera décrit dans la partie I. 1. 3. Cependant Zajac et al. [25] ont également observé la diminution du pH de la solution interstitielle provoqué par l'ajout du borax dans un CSAB. Ces derniers ont associé le retard d'hydratation à l'inhibition de la dissolution de la ye'elimite liée à la diminution du pH. De plus, la diminution du pH a été expliquée par l'introduction d'ions  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , qui, en conséquence de l'électro-neutralité, diminue la quantité d'ions  $\text{OH}^-$  et donc le pH.

**Tableau 5-1 : Propriétés (pH, conductivité, teneur en soufre) de la solution interstitielle du ciment 1 contenant différents dosages en borax à 3 min d'hydratation**

Dosage en borax	S (mmol/L)	pH	Conductivité (mS)
0 % B	53,9	10,74	11,78
0,2 % B	39,9	10,75	14,41
0,4 % B	81,5	9,15	16,15

**Tableau 5-2 : Propriétés (pH, conductivité, teneur en soufre) de la solution interstitielle du ciment 2 contenant différents dosages en borax pour différents temps d'hydratation**

Temps d'hydratation (min)	S (mmol/L)		pH		Conductivité (mS)	
	0 % B	0,2 % B	0 % B	0,2 % B	0 % B	0,2 % B
3	19	28	10,5	9,5	4,4	6
10	19	60	10,6	11,0	4,5	12,5
60	26	28	10,2	10,9	4,8	6,5
120	11	30	11,1	10,5	2,8	6,5
180	durci	32	durci	10,5	durci	6,6

Dans le cas des ciments BYF de cette thèse, quelques analyses ont été réalisées sur la solution interstitielle. Les résultats sur le ciment 1 et sur le ciment 2 contenant différentes teneurs en borax sont présentés dans le Tableau 5-1 et le Tableau 5-2 respectivement. En tout début d'hydratation, on remarque que dans le cas où le borax est ajouté dans un dosage qui ne retarde pas l'hydratation (ciment 1 + 0,2% B), le pH initial est inchangé par l'ajout de borax. Pour des dosages où le borax retarde l'hydratation (ciments 1 et 2 contenant respectivement 0,4 et 0,2 % B), le pH est drastiquement diminué en début d'hydratation. De plus, à ces dosages, la présence de borax augmente la quantité d'ions sulfate en solution, montrant un plus fort taux de dissolution de l'anhydrite. Cette augmentation de la concentration en sulfates explique à elle seule l'augmentation de la conductivité. Pour le ciment 2, les mesures ont été faites à des temps d'hydratation plus importants. On remarque dans le Tableau 5-2 que dès 10 minutes d'hydratation, le pH de la solution interstitielle du ciment contenant du borax remonte, puis reste légèrement plus haut que dans la référence. De plus, la teneur en ions sulfate en solution est plus importante lorsqu'il y a du borax, montrant que la dissolution de l'anhydrite n'est pas altérée par le borax, elle semble même être promue par son ajout.

Par ailleurs, Champenois et al. [61] ont également montré qu'augmenter la teneur en alcalin (NaOH) dans leur solution de malaxage diminue le temps de la période de faible activité pour une même teneur en bore. Ceci appuie l'hypothèse selon laquelle la teneur en alcalins du ciment a un lien avec la diminution de l'effet retardateur du borax d'un ciment à l'autre.

### **I. 1. 3. Evolution de la composition au cours des premières heures**

Le suivi de la composition minéralogique associé aux dégagements de chaleur du ciment 2 (avec et sans borax) est présenté sur la Figure 5-3. Sur la Figure 5-3b, on remarque un décalage dans le temps entre les évolutions de la composition et des dégagements thermiques. Ceci peut être expliqué par de légères différences de température entre la pièce où les diffractogrammes ont été mesurés (régulation imprécise de la température) et le calorimètre (25 °C, régulé de manière précise). La réactivité commence plus tôt dans le cas de la mesure par DRX. De plus, comme évoqué dans les chapitres précédents, ces mesures ne permettent pas de tenir compte de la part d'amorphe (notamment, les phases AFt et AFm précipitent avec de l'hydroxyde d'aluminium qui n'est pas détectée par DRX). De plus, des orientations préférentielles notamment sur l'anhydrite dont les grains sont plus gros modifient les valeurs absolues de composition, seules les tendances sont donc à considérer. D'autre part, toutes les espèces détectées lors de cette mesure apparaissent sur la Figure 5-3, aucune trace d'un produit cristallin contenant du bore n'a été détectée par DRX in situ.

La Figure 5-3b montre que lorsque le ciment 2 est hydraté en présence de 0,2 % B, sa composition ne change pas de manière significative au cours des deux premières heures. En effet, en tout début d'hydratation, on observe la précipitation de gypse, montrant la dissolution initiale très importante d'anhydrite, puis la composition reste constante. Contrairement à ce qui est observé sans borax (Figure 5-3a), l'ettringite ne précipite pas en même temps que le gypse lors du mouillage des grains ; elle précipite 2 heures après. Ceci est cohérent avec les résultats de Zajac et al. [25] mentionnés dans la partie I. 1. 2. En effet, dans leur CSA hydraté en présence de 2 % de borax, seul le gypse précipite en début d'hydratation. Ils ont expliqué ce comportement par la diminution du pH de la solution interstitielle engendrée par la présence de borax. À ces bas pH, la dissolution de la ye'elinite est limitée, mais pas celle de l'anhydrite, expliquant la précipitation de gypse, et les fortes teneurs en ions sulfate montrées dans le Tableau 5-2. Durant les 2 premières heures d'hydratation, les concentrations en soufre restent plus élevées en présence de borax. Cependant dès 10 minutes, le pH remonte, ce phénomène ne peut expliquer seul le retard d'hydratation.

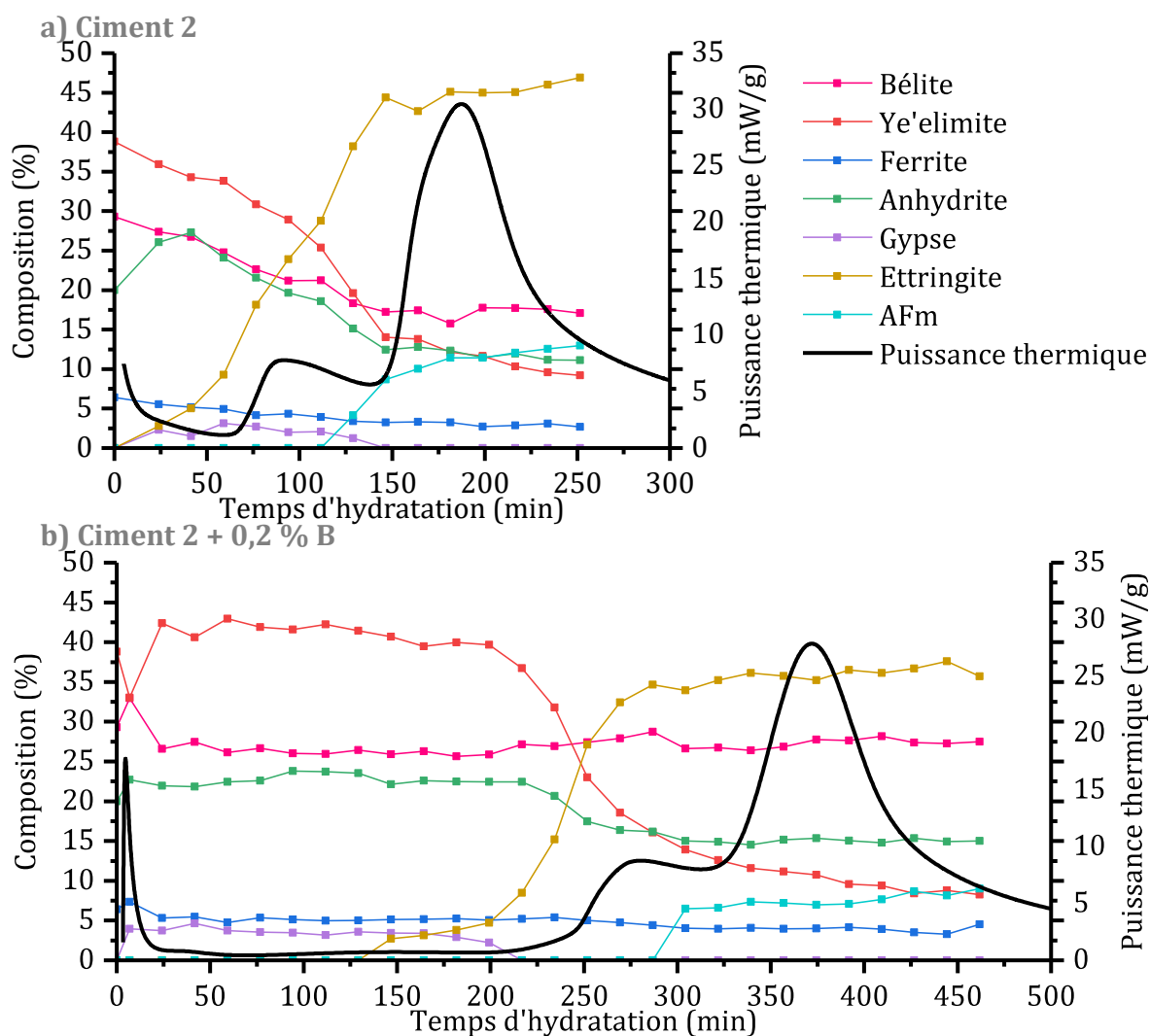


Figure 5-3 : Evolution de la composition (DRX in situ, CuK $\alpha$ ) et de la puissance thermique (calorimétrie isotherme, 25 °C) durant les premières heures d'hydratation a) du ciment 2, b) du ciment 2 en présence de 0,2 % B

Après 2 heures d'hydratation, on observe une légère diminution de la quantité de ye'elinite et de gypse, en même temps que la première formation d'ettringite. Une heure après, le gypse est totalement consommé et l'anhydrite recommence à se dissoudre, en parallèle de la dissolution de la ye'elinite et la précipitation d'ettringite qui se font massivement. On observe ensuite le ralentissement de la dissolution de l'anhydrite et de la ye'elinite, menant au ralentissement de la précipitation d'ettringite et le début de la précipitation de monosulfoaluminate de calcium.

Ainsi, le bore semble totalement stopper l'hydratation au cours des 2 premières heures, puis lorsque les réactions d'hydratation reprennent, ce sont les mêmes que dans la référence. Le schéma d'hydratation semble décalé vers des temps plus longs.



## I. 2. Suivi de viscosité

Dans la partie I. 1. 1, il a été montré que le borax peut accélérer ou retarder l'hydratation selon le dosage dans lequel il est introduit. Dans tous les cas, la formation d'ettringite semble affectée par sa présence. Dans les ciments BYF, la formation d'ettringite est le paramètre clé qui détermine la consistance et le durcissement de la pâte, comme développé notamment dans le Chapitre 1 partie II. 1. 2. 2 et le Chapitre 4 partie II. 2. Il convient donc de s'intéresser à l'effet du borax sur les propriétés rhéologiques de la pâte. Pour cela, l'évolution de la viscosité de la pâte au cours du temps a été mesurée. Ce protocole de suivi de viscosité a déjà été utilisé par Emoto et Bier [137] pour étudier l'influence de l'hydratation sur le comportement rhéologique. Pour ces mesures, on s'est placé à une vitesse de cisaillement constante et modérée ( $20 \text{ s}^{-1}$ ), de manière à ne pas trop perturber le système. Les courbes ont été décalées dans le temps de manière à ce que le temps  $t = 0$  soit le contact entre le ciment et l'eau et non pas l'introduction de la pâte dans le rhéomètre.

La Figure 5-4a montre le début des courbes ainsi obtenues sur le ciment 1. Sur cette faible période, on remarque un comportement classique pour les ciments cisailés à vitesse constante : la viscosité diminue (déstructuration partielle du matériau) puis un plateau est atteint (matériau à l'équilibre). La viscosité mesurée durant ce plateau est également présentée pour les trois ciments (contenant ou non du borax) sur la Figure 5-4b<sup>3</sup>. On remarque que les ciments 1 et 3 ont une viscosité peu différente, alors que le ciment 2 présente une viscosité plus faible. Ceci peut être expliqué par les caractéristiques granulaires des ciments, abordées dans le Chapitre 3 partie I. 1. 2. En effet, dans le ciment 2, la distribution granulométrique est légèrement plus large, mais ce ciment contient nettement moins de particules fines par rapport aux autres, menant à de meilleures propriétés rhéologiques ; ce dernier point a également été abordé dans le Chapitre 4 partie II. 2. 2.

---

<sup>3</sup> Les écarts types présentés sont les écarts types standards calculés à partir de 2 ou 3 valeurs de reproductibilité – les plus faibles (ciment 1 et ciment 2) sont obtenus sur 3 valeurs. Tous les échantillons sur lesquelles les courbes ont été faites plusieurs fois montrent une bonne reproductibilité, ces mesures n'ont pas été reproduites sur tous les échantillons.

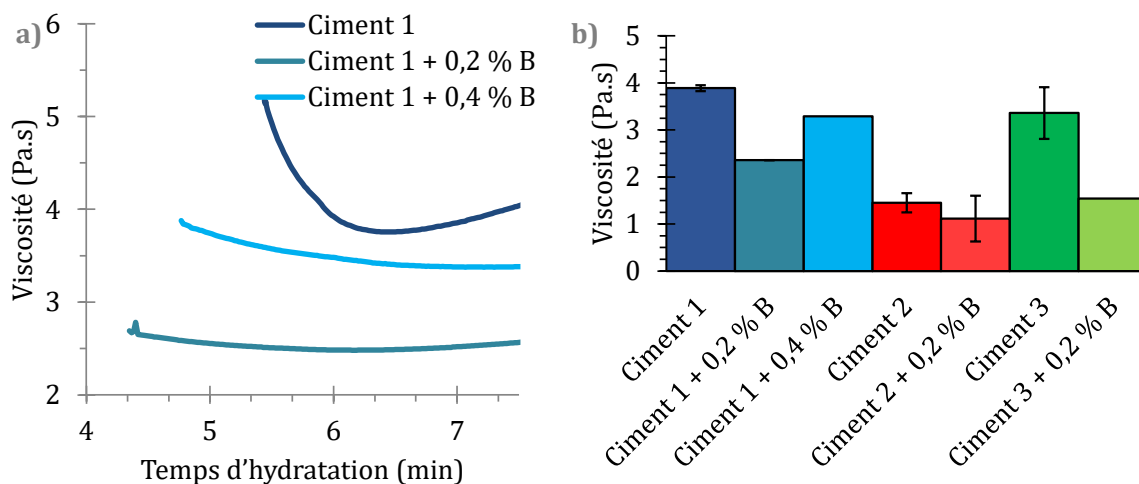


Figure 5-4 : Mesures de viscosités à  $20 \text{ s}^{-1}$  a) au cours du temps et b) valeurs initiales mesurées pour les ciments contenant du borax

L'ajout de 0,2 % B dans les ciments 1 et 3 correspond à un dosage en borax qui ne permet pas d'allongement de la période de faible activité ; cela a été montré dans la partie I. 1. 1. La Figure 5-4b montre que la viscosité initiale du ciment est drastiquement diminuée par cet ajout de borax. À ce dosage, le borax a donc un effet dispersant dans la pâte de ciment.

Dans le cas des dosages en borax qui allongent significativement la période de faible activité (i.e. 0,4 % B pour le ciment 1 et 0,2 % B pour le ciment 2), les viscosités mesurées sont peu différentes de leur référence sans borax. On peut donc considérer qu'en début d'hydratation, le borax introduit à ces dosages affecte moins, ou différemment l'état granulaire de la pâte que lorsqu'il est introduit en plus faibles dosages.

Les résultats de suivi de viscosité au cours du temps dans une échelle de temps plus longue sont présentés sur la Figure 5-5. Tous les ciments montrent une augmentation de viscosité après un certain temps ; le plateau précédemment décrit est en fait minimum local. Un tel comportement a été observé sur une grande diversité de systèmes cimentaires par Emoto et Bier [137]. Ce minimum local a été associé à une zone stable où la structure agglomérée des particules est détruite par la contrainte de cisaillement. Ils ont associé l'augmentation de viscosité à l'évolution de l'hydratation et l'augmentation des forces attractives entre les particules.

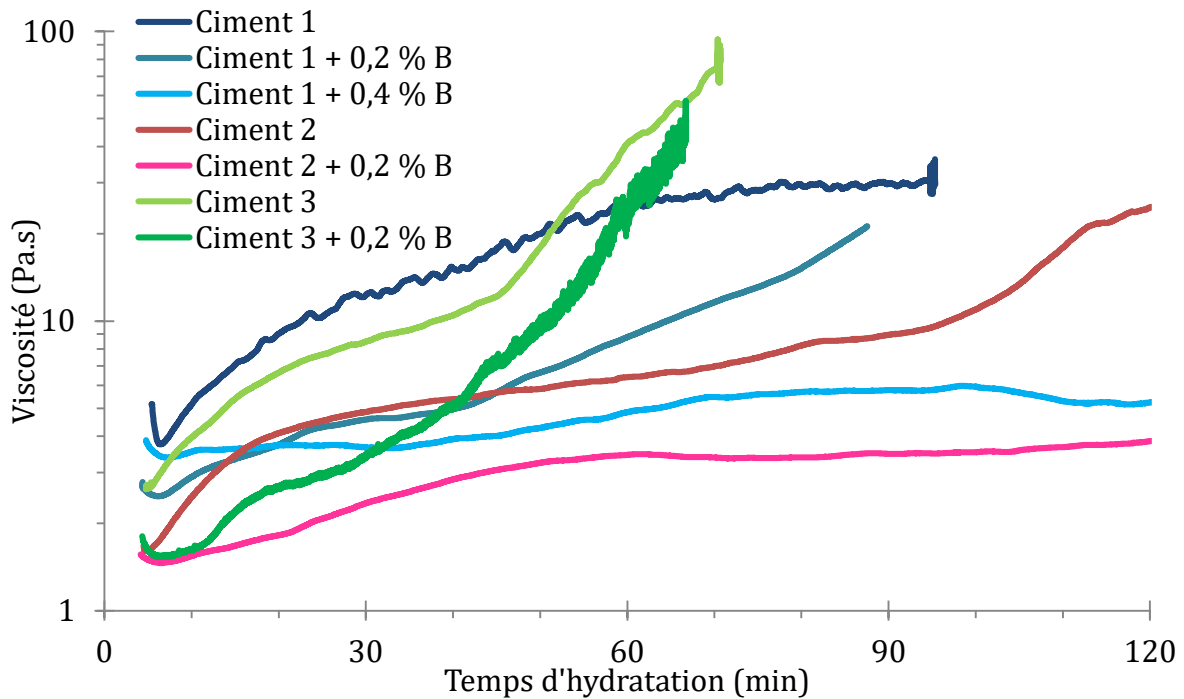


Figure 5-5 : Suivi de viscosité à  $20 \text{ s}^{-1}$  au cours du temps des différents ciments en présence ou non de borax

On remarque pour les ciments sans borax que, dès le début de l'hydratation, la viscosité augmente assez rapidement. Ce comportement pourrait être lié à la précipitation d'hydrates. Ceci est en accord avec les résultats de calorimétrie in situ présentés dans le Chapitre 3 partie II. 1. 1, qui montrent que l'ettringite précipite dès le début de l'hydratation ; cette précipitation a été corrélée à la structuration de la pâte par rhéologie dans le Chapitre 4. Zea-Garcia et al. [152] ont également associé l'augmentation de la viscosité de leurs pâtes de CSAB à sa réactivité. Une seconde augmentation plus importante de la viscosité est observée par la suite, celle-ci correspond en terme de temps d'hydratation au début du durcissement de la pâte de ciment et au troisième pic d'hydratation observé par calorimétrie (Chapitre 3 partie II. 1. 1). On rappelle qu'un piège à solvant est utilisé pour limiter les effets d'évaporation d'eau. Ce protocole peu conventionnel de suivi de viscosité [137] est donc une manière de suivre la structuration de la pâte de ciment au cours de l'hydratation avant durcissement. En effet, la précipitation des hydrates, et notamment l'ettringite, provoque un raidissement de la pâte et donc une augmentation importante de la résistance à l'écoulement.

Lorsque le borax est ajouté dans des dosages qui ne modifient pas la période de faible activité (ciments 1 et 3 + 0,2 % B), la viscosité augmente dans la même proportion qu'en l'absence de borax (pentes similaires en début d'hydratation), mais la viscosité reste plus faible, montrant un effet dispersant. Lorsque l'augmentation de viscosité s'accroît, cette augmentation semble plus abrupte dans le cas des ciments contenant du borax, en accord avec l'augmentation plus brutale des dégagements de chaleur par calorimétrie lors du second pic (Figure 5-1).

Lorsque le borax est ajouté dans des dosages qui allongent la période de faible activité (ciment 1 + 0,4 % B et ciment 2 + 0,2 % B), et qui ne permettent pas la dispersion initiale de la pâte, l'augmentation de viscosité se fait avec une pente beaucoup plus faible que lorsqu'il n'y a pas de borax. Dans le cas du ciment 2, ceci est cohérent avec l'absence de précipitation de l'ettringite observée par DRX in situ (partie I. 1. 3). La faible augmentation de viscosité observée est liée à un autre type de structuration au sein de la pâte, probablement lié à la précipitation de gypse et aux interactions physiques, par exemple celles liées à la thixotropie. De plus, la seconde augmentation de viscosité est largement retardée, en accord avec les résultats de calorimétrie isotherme. À ces dosages, le borax limite donc la structuration de la pâte en début d'hydratation, et allonge largement le temps de prise. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Bullerjahn et al. [5] sur des CSAB contenant différents ajouts de composés borés. Ces derniers permettent de rallonger le temps pendant lequel le mortier est fluide, avec une diminution des propriétés au cours du temps moins importante que dans leurs références. Dans le cas d'un CSA hydraté en présence de borax, Champenois et al. [62] ont également mesuré un léger épaissement de la pâte au cours de la période de faible activité. Ce faible épaissement se fait de manière bien plus lente que sans borax ; ils l'ont associé à la précipitation d'une phase amorphe contenant du bore.

Ainsi, pour les dosages en borax qui ne retardent pas l'hydratation, le borax semble disperser légèrement les particules sans retarder le temps de prise. Pour les dosages en borax qui retardent l'hydratation, ce dernier ne semble pas disperser les particules mais limite tout de même la structuration de la suspension, allongeant la période d'ouvrabilité, en augmentant également le temps nécessaire au durcissement de la pâte.

### I. 3. Effet de la combinaison LS – borax sur l'hydratation

Le borax permet donc, à certains dosages, de retarder l'hydratation des ciments durant les premières heures d'hydratation. De plus, il a été montré qu'il confère une meilleure fluidité à la pâte en début d'hydratation. En effet, pour les faibles dosages qui ne rallongent pas la période de faible activité thermique, il disperse les particules, alors que pour les dosages qui la rallongent, il allonge également le temps d'ouvrabilité. D'autre part, il a été montré dans le Chapitre 4 que les plastifiants, dont le but est d'améliorer les propriétés rhéologiques des ciments, ont un effet limité dans le temps dû à la précipitation massive d'ettringite. Retarder la précipitation massive de l'ettringite dans un ciment contenant un plastifiant, comme le fait le borax, pourrait donc améliorer la fluidité, et la conservation de la fluidité au cours du temps de la pâte. Il convient ainsi de se demander l'effet de la combinaison de ces deux types d'adjuvant. En première approche, l'effet sur l'hydratation a été étudié par calorimétrie isotherme sur le ciment 1. Pour rappel, il a été montré dans le Chapitre 3 que ce ciment est celui qui a une composition et une granulométrie intermédiaire parmi les trois ciments étudiés.

À titre d'exemple, la Figure 5-6 présente les courbes de calorimétrie isotherme du ciment 1 contenant du LS et du borax à différentes combinaisons possibles du dosage de 0,3 %.

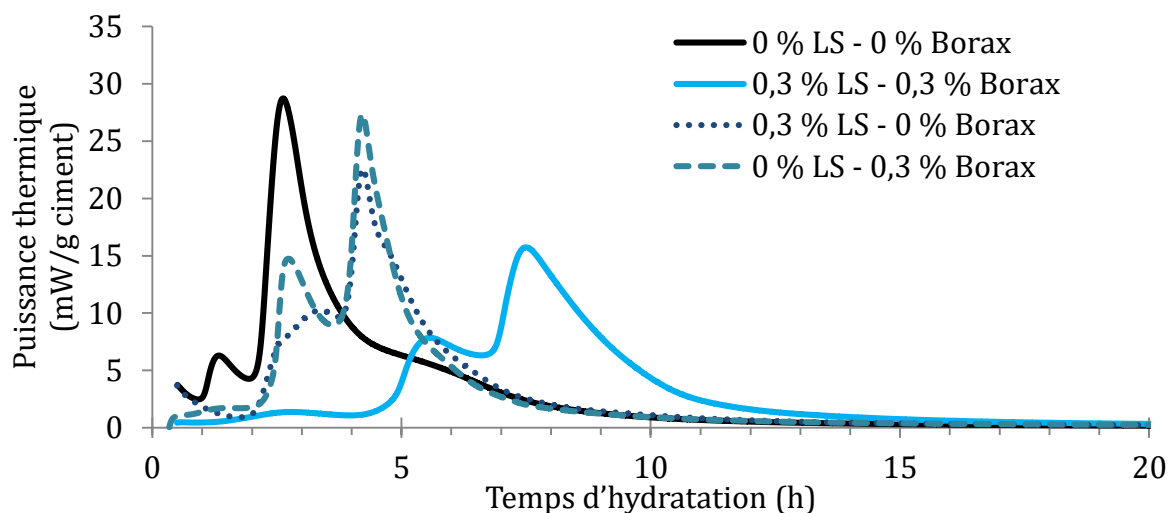


Figure 5-6 : Calorimétrie isotherme (25 °C) du ciment 1 hydraté en présence de LS et de borax

Comme montré dans la partie I. 1 et dans le Chapitre 4, les deux adjuvants utilisés seuls (courbes en pointillés) allongent la période de faible activité et augmentent l'intensité du second pic ; ils diminuent également l'intensité du troisième. Dans le cas de la combinaison des deux adjuvants (courbe bleue en trait plein), la période de faible activité est bien plus allongée : le second pic débute à plus de 4 h d'hydratation alors que seuls il ne débute qu'à 2 h d'hydratation. De plus, bien que l'intensité des pics soit diminuée, la chaleur dégagée après 20 h d'hydratation reste la même que dans le cas de l'ajout de 0,3 % borax.

Les mêmes mesures ont été réalisées sur différents dosages en LS et en borax, le temps de la période de faible activité (i.e. temps durant lequel aucun dégagement de chaleur significatif n'est mesuré) est présenté par la Figure 5-7. Les résultats sont présentés avec des dosages fixes en borax en fonction des dosages croissants en LS.

Comme montré dans le Chapitre 4, la Figure 5-7 montre que sans borax, l'ajout de quantités croissantes de LS allonge le temps de la période de faible activité thermique, d'abord légèrement puis de manière plus significative. Lorsqu'un dosage de 0,1 % B est ajouté à ces ciments, le temps de la période de faible activité est peu affecté ou est diminué légèrement. Sans LS, un tel dosage en borax accélère légèrement l'hydratation. L'effet retard du LS est donc un peu inhibé par le borax introduit à ce dosage. Pour de plus grandes quantités de borax (0,3 % et 0,5 %), le ciment seul est largement retardé, et le retard augmente avec la quantité de borax. Le ciment contenant du LS semble réagir de la même manière. En effet les courbes obtenues à ces dosages en borax semblent parallèles à celle n'en contenant pas. Globalement, l'effet des deux adjuvants sur l'hydratation pourrait être additif.

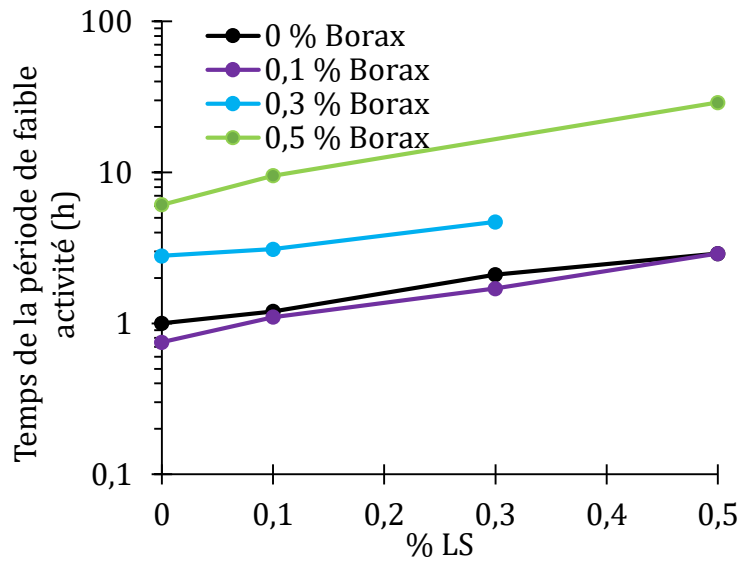


Figure 5-7 : Durée de la période de faible activité estimée par calorimétrie isotherme (25 °C) du ciment 1 hydraté en présence de LS et de borax

Il serait intéressant de mesurer l'effet de ces deux adjuvants combinés sur les propriétés rhéologiques. En effet, s'ils ont un effet additif sur les propriétés rhéologiques en plus de leur effet additif sur l'hydratation, on peut imaginer qu'en optimisant les dosages, certaines combinaisons de ces adjuvants puissent conférer au ciment des propriétés rhéologiques améliorées dès le début d'hydratation (i.e. effet du LS), et qui n'évoluent que très peu au cours de la période de faible activité thermique (i.e. effet du borax). Cependant, Tan et al. [109] ont pu montrer que la combinaison du borax avec un PCE dans un CSA mène à des mécanismes plus complexes qu'une simple additivité. En effet, d'après les auteurs, le bore réagit instantanément avec le ciment pour former une phase borée amorphe contenant du calcium. Cette phase et le polycarboxylate sont en concurrence pour l'adsorption autour des autres particules du ciment. De plus, ces derniers ont mené les mesures d'adsorption en suspensions diluées. Il serait intéressant de confirmer les résultats sur pâtes. Par ailleurs, dans notre étude, aucune incompatibilité entre les deux adjuvants n'a été visuellement observée dans les échantillons (déstabilisation, ressuage excessif...).

## **II. Effet du borax sur l'hydratation à plus long terme**

Afin d'évaluer l'effet du borax sur l'hydratation à plus long terme des différents ciments, la composition entre 1 jour et 6 mois a été qualifiée par DRX et par ATG. De plus, les résistances en compression ont été mesurées de manière à évaluer l'effet du borax sur les propriétés macroscopiques de ces ciments, elles sont présentées sur la Figure 5-12.

### **II. 1. Effet du borax sur l'hydratation du ciment 1**

Seuls les diffractogrammes à 1, 3, 7, 90 et 180 jours ont été mesurés dans le cas du ciment 1 contenant 0,2 % B et 0,4 % B. Les thermogrammes sont présentés sur la Figure 5-10. À 1 jour d'hydratation, la Figure 5-8 montre que les quantités d'ettringite sont peu différentes de celles de la référence sans borax, avec une petite diminution pour le dosage de 0,2 % B. La quantité de monosulfoaluminate de calcium formée semble légèrement plus faible lorsqu'on augmente le dosage en borax. À 3 jours d'hydratation, la quantité de monosulfoaluminate formée dans l'échantillon contenant 0,2 % B a augmenté et rattrapé celle de la référence, alors qu'avec 0,4 % B, sa quantité reste légèrement plus faible. On remarque à cette échéance que dans les échantillons contenant du borax, la ferrite a commencé à se dissoudre, alors que sa dissolution n'est pas observée dans la référence avant 28 jours. À 7 jours d'hydratation, les quantités d'ettringite et de monosulfoaluminate semblent augmenter dans l'échantillon contenant 0,4 % B. De plus, dans les deux échantillons contenant du borax, de la portlandite semble précipiter en faibles quantités (Figure 5-10), montrant que la bélite commence également à réagir. Cependant sa dissolution ne se fait pas en assez grande quantités pour que l'intensité de ses pics diminue de manière significative.



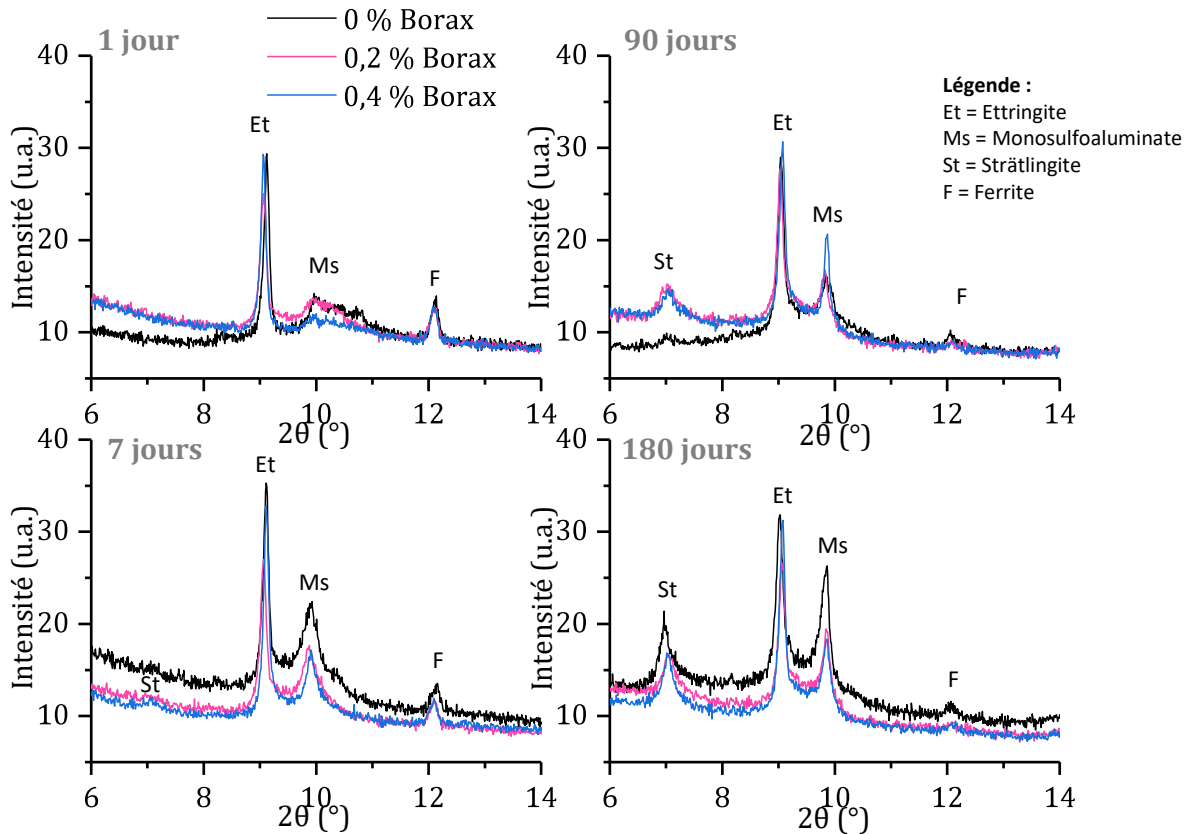
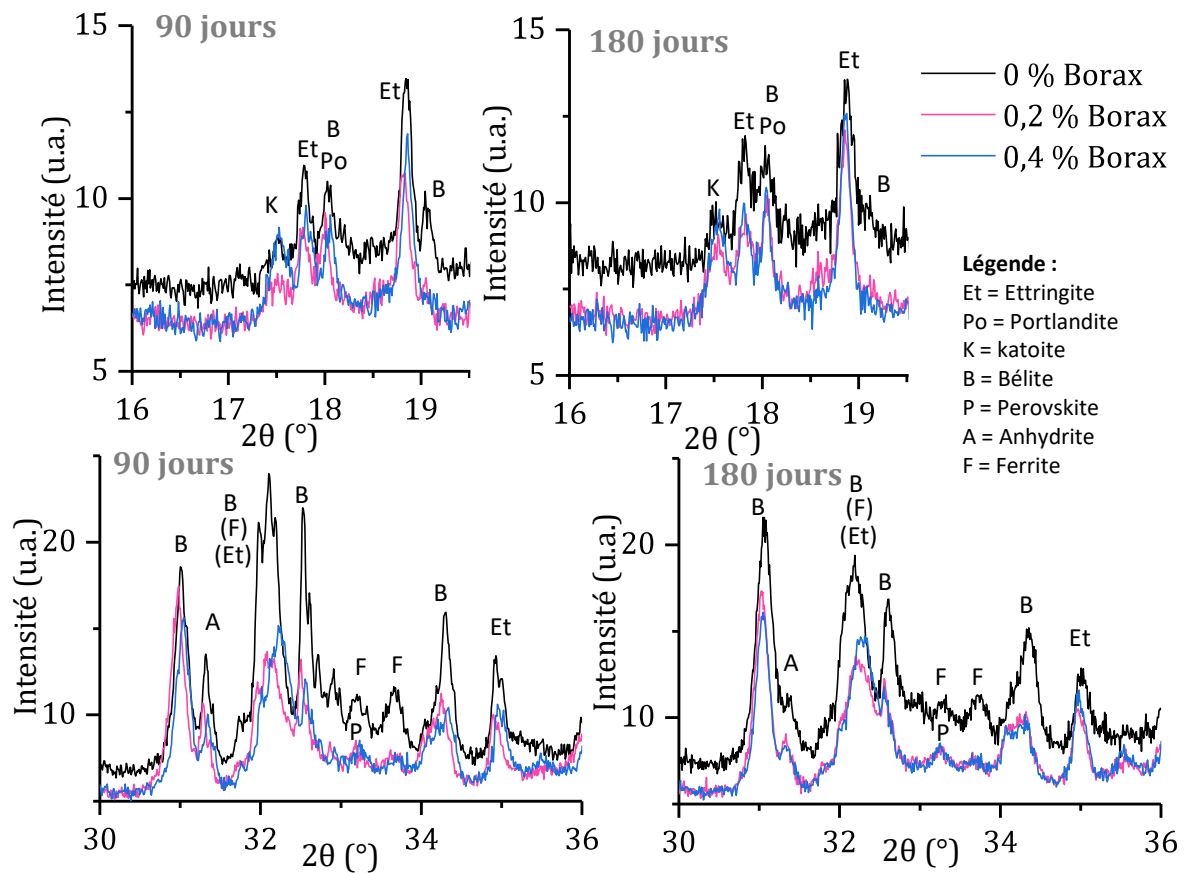


Figure 5-8 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre 6-14° montrant l'évolution des quantités d'ettringite, monosulfoaluminate, ferrite et strätlingite dans le ciment 1 contenant 0,2 % et 0,4 % de borax à différents temps d'hydratation

Après 90 jours d'hydratation, la strätlingite est détectée dans les trois échantillons, en plus grande quantité dans les échantillons contenant du borax, comme le montre la Figure 5-8. La katoite (Figure 5-9 haut) est également détectée en faibles quantités dans les trois échantillons, en quantités croissantes avec le dosage de borax. À ce stade, les quantités de bélite et de ferrite ont beaucoup diminué, de manière plus marquée dans les échantillons contenant du borax où la ferrite n'est quasiment plus détectable (Figure 5-8 et Figure 5-9 bas). À 6 mois d'hydratation, peu d'évolution de ces deux phases sont observées, les diffractogrammes des échantillons contenant 0,2 et 0,4 % B sont superposables, alors que la référence contient moins de strätlingite et plus de katoite. La bélite a un taux d'hydratation plus faible dans la référence à ce stade. Ces étapes d'hydratation sont résumées par le schéma présenté entant que Figure 5-11.



**Figure 5-9 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre 16- 19,5° et 30-36° montrant (haut) l'apparition de la katoite et (bas) la dissolution de la bélite et de la ferrite dans le ciment 1 contenant 0 %, 0,2 % et 0,4 % borax à 3 et 6 mois d'hydratation**

Globalement, après 1 jour, le borax semble avoir un effet assez similaire quel que soit le dosage : il retarde la formation de monosulfoaluminate de calcium, et accélère la réactivité de la bélite et particulièrement de la ferrite. En effet, les hydrates issus de ces phases se forment plus tôt, et jusqu'à 6 mois d'hydratation, ils restent en quantité plus importantes dans la référence que dans les échantillons contenant du borax pour les deux dosages étudiés. La consommation totale de la ferrite se produit plus tôt en présence de borax.

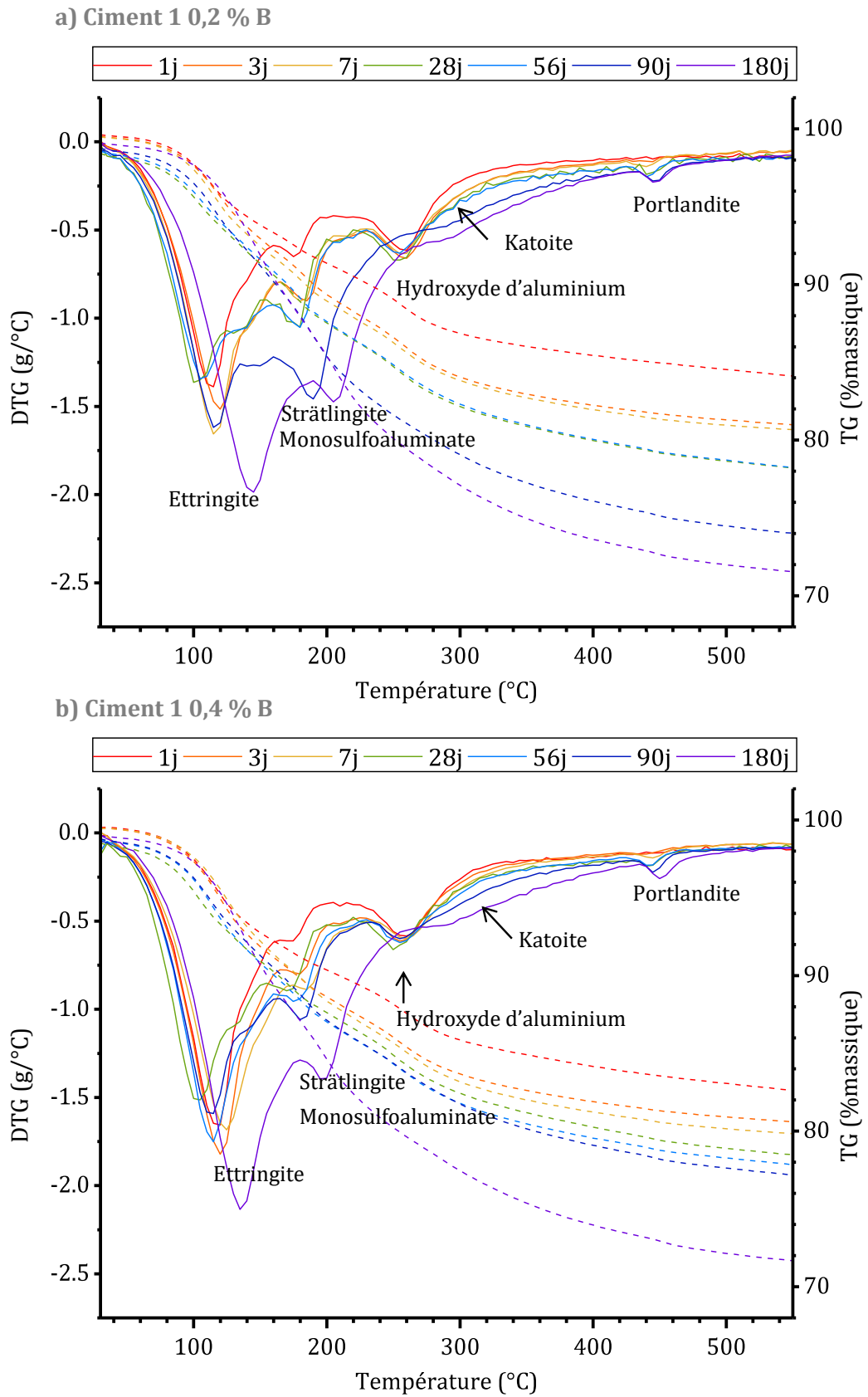
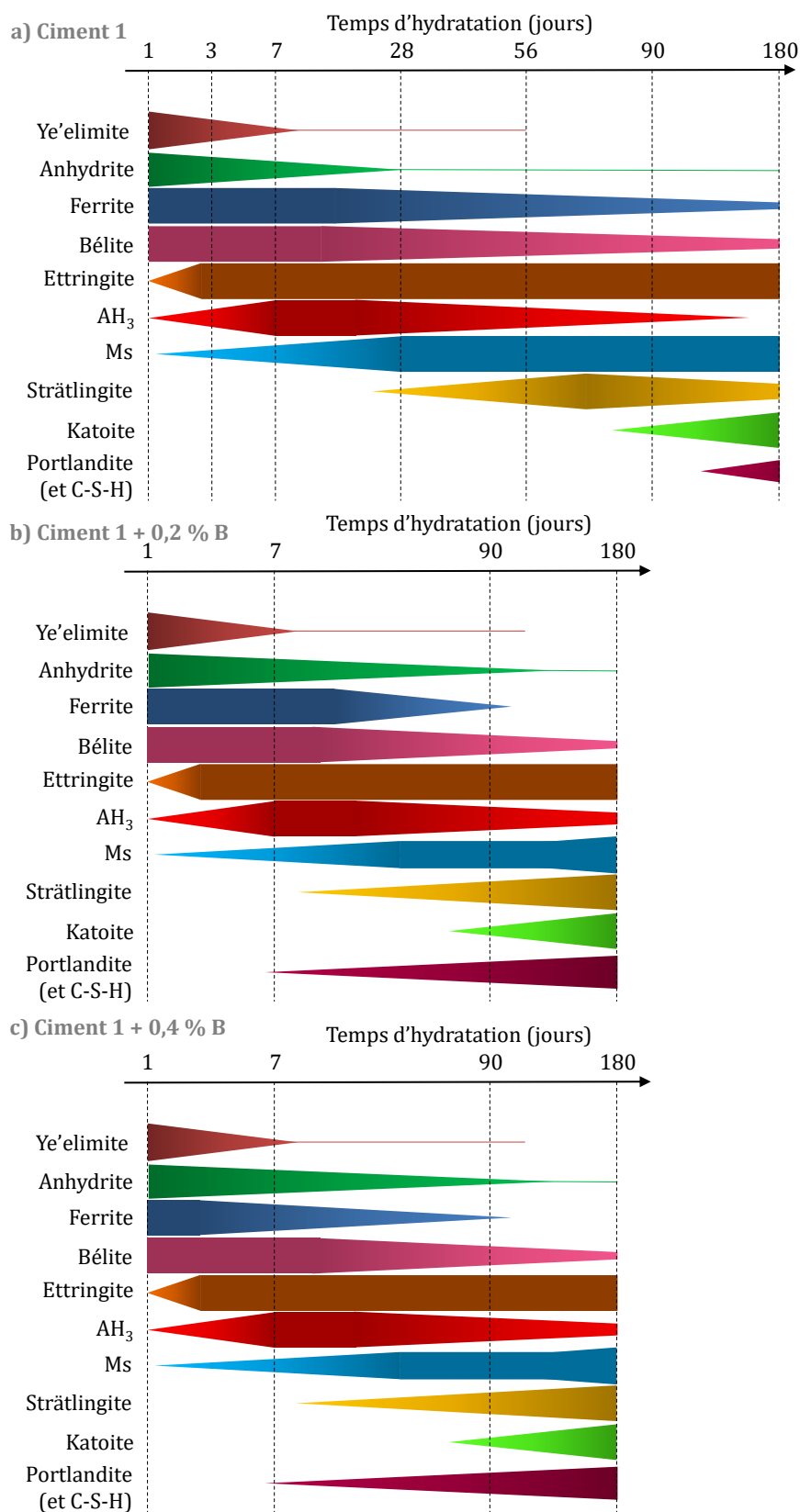


Figure 5-10 : Thermogrammes du ciment 1 contenant a) 0,2 % B et b) 0,3 % B pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée

## Maîtrise de la cinétique d'hydratation des BYF par utilisation de borax



**Figure 5-11 : Représentation qualitative de l'évolution des phases en présence au cours de l'hydratation a) du ciment 1, du contenant b) 0,2 % borax, c) 0,4 % borax**

La Figure 5-12 présente les résistances en compression des différents ciments. Dans le cas du ciment 1, l'ajout de borax semble peu affecter les résistances mécaniques jusqu'à 28 jours, en accord avec l'hydratation similaire des trois échantillons. Après 90 jours, les ciments contenant du borax présentent de meilleures résistances en compression. Ce comportement peut être attribué à la réactivité de la bélite et de la ferrite qui se fait plus tôt en présence de borax. À 6 mois d'hydratation, malgré le taux d'hydratation de la bélite légèrement plus élevé pour les ciments contenant du borax, les résistances en compression sont équivalentes à celles de la référence.

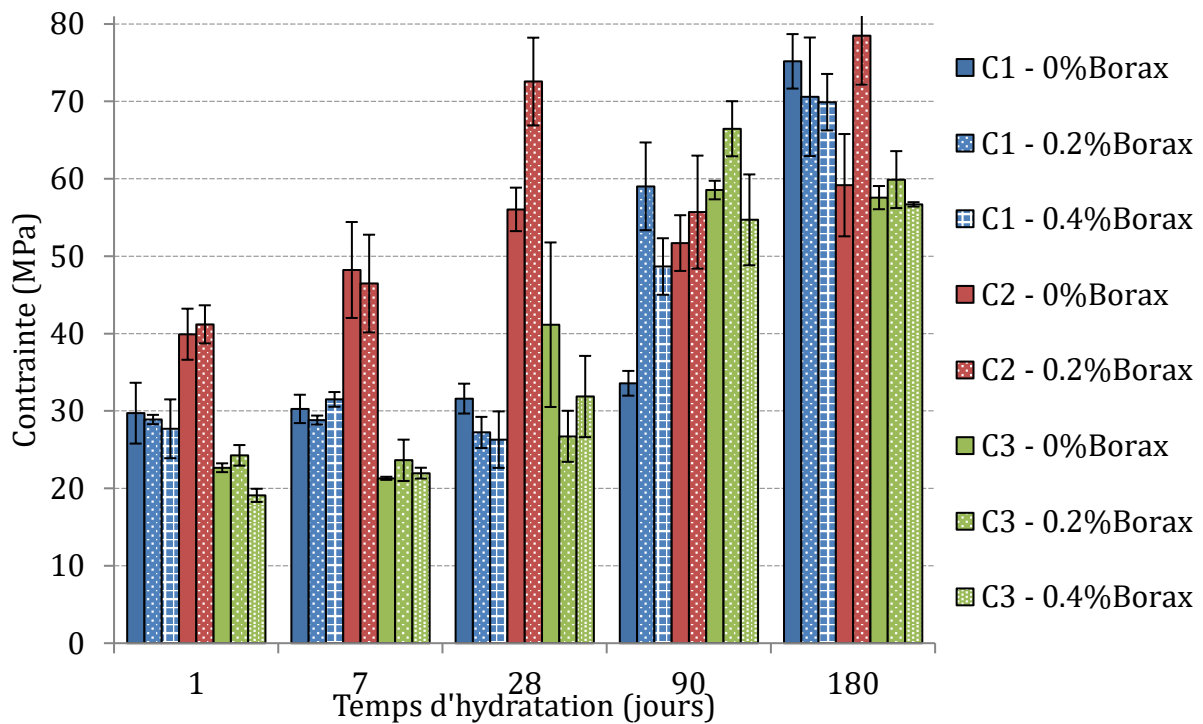


Figure 5-12 : Résistances en compression entre 1 jour et 6 mois des trois ciments contenant différentes quantités de borax

## II. 2. Effet du borax sur l'hydratation du ciment 2

Les diffractogrammes et thermogrammes du ciment 2 en présence de borax sont présentés respectivement sur la Figure 5-13 et la Figure 5-14.

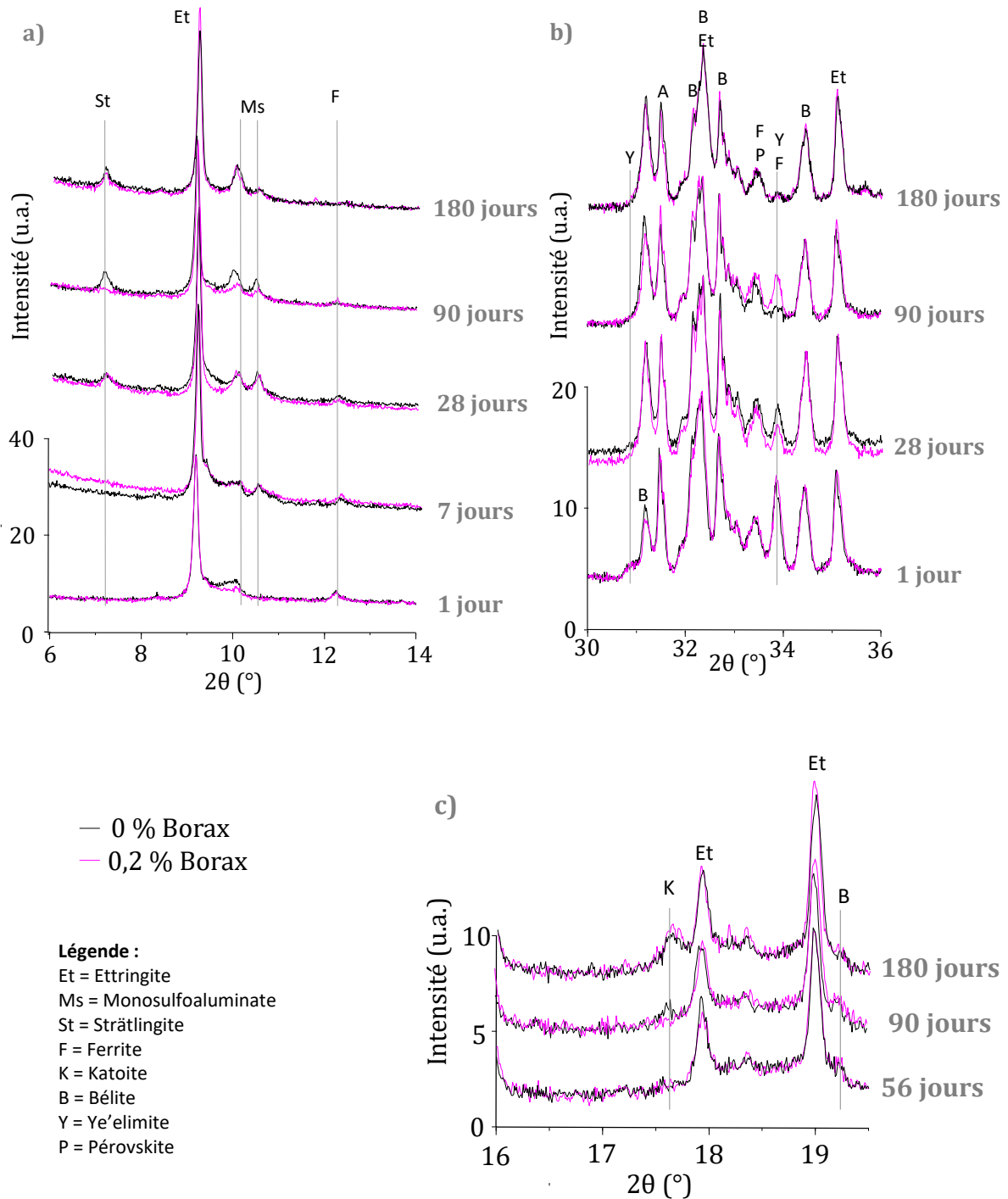


Figure 5-13 : Diffractogrammes (CuKα) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 2 en présence de 0 et 0,2 % B entre 1 jour et 6 mois d'hydratation

Le ciment 2 contenant 0,2 % B montre au premier jour d'hydratation une quantité d'ettringite équivalente à celle de la référence, mais légèrement moins de monosulfoaluminate de calcium, comme le montre la Figure 5-13a. Comme dans la

référence, la ye'elinite voit sa quantité diminuer pour former du monosulfoaluminate au cours de la première semaine.

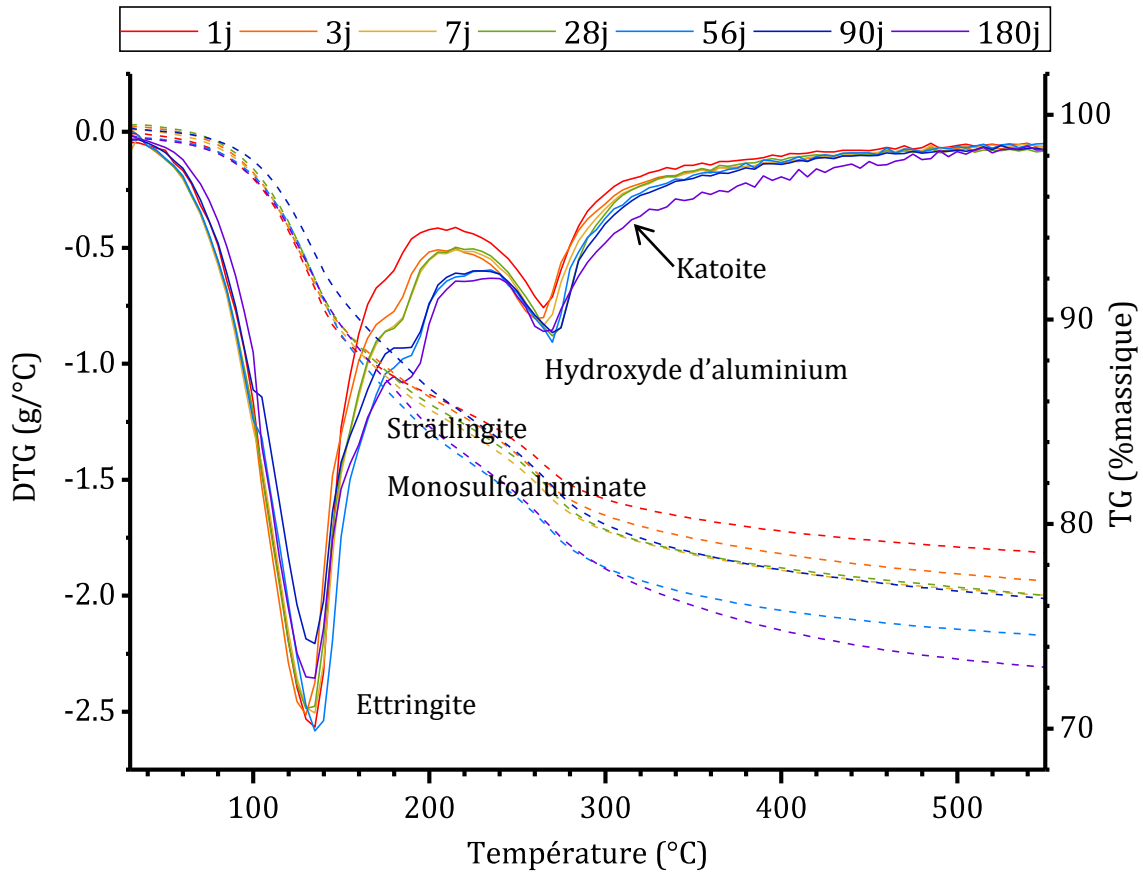


Figure 5-14 : Thermogramme du ciment 2 contenant 0,2 % B pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits pleins sa dérivée

À 7 jours d'hydratation les phases monosulfoaluminate sont les mêmes que dans la référence et le resteront jusqu'à 180 jours, comme le montre la Figure 5-13a. Jusqu'à 90 jours, peu de différences sont observées avec la référence ; à 28 jours, les intensités des pics de la ferrite ont légèrement diminué (Figure 5-13a et b), et la strätlingite s'est formée. À 90 jours, la quantité d'ettringite semble avoir augmenté, et celles de strätlingite et d'anhydrite diminuées. Contrairement à la référence, cette déstabilisation de la strätlingite ne mène pas à la formation de katoïte à cette échéance (Figure 5-13c). L'échantillon contenant du borax semble avoir plus de ferrite que la référence, montrant un retard dans son hydratation. À 6 mois d'hydratation, la strätlingite est de nouveau détectée, en quantités à peine plus faibles que dans la référence, et la bélite et la ferrite ont clairement été consommées depuis 90 jours d'hydratation, dans la même mesure

que dans la référence (Figure 5-13b). Ces étapes d'hydratation sont présentées par la Figure 5-15.

Le borax semble donc retarder légèrement la formation de monosulfoaluminate de calcium durant le premier jour, mais globalement son hydratation semble similaire à la référence. Les phases anhydres et produits d'hydratation formés sont les mêmes, sauf à 90 jours où la strätlingite a disparu et la katoite ne s'est pas formée dans le cas de l'ajout de borax. À 6 mois d'hydratation, qu'il y ait ou non du borax, les diffractogrammes sont quasiment superposables.

Les résistances en compression (Figure 5-12) du ciment 2 contenant 0 et 0,2 % B sont équivalentes au cours de la première semaine, en accord avec les quantités équivalentes d'ettringite mesurées. Après 28 jours, les résistances du ciment contenant 0,2 % B semblent meilleures que celles de la référence. Ce résultat est étrange au vu du peu de différences en termes de composition à ce temps d'hydratation. Cependant cette tendance peut être expliquée par le plus fort taux d'hydratation de la bélite en présence de borax après 90 jours.



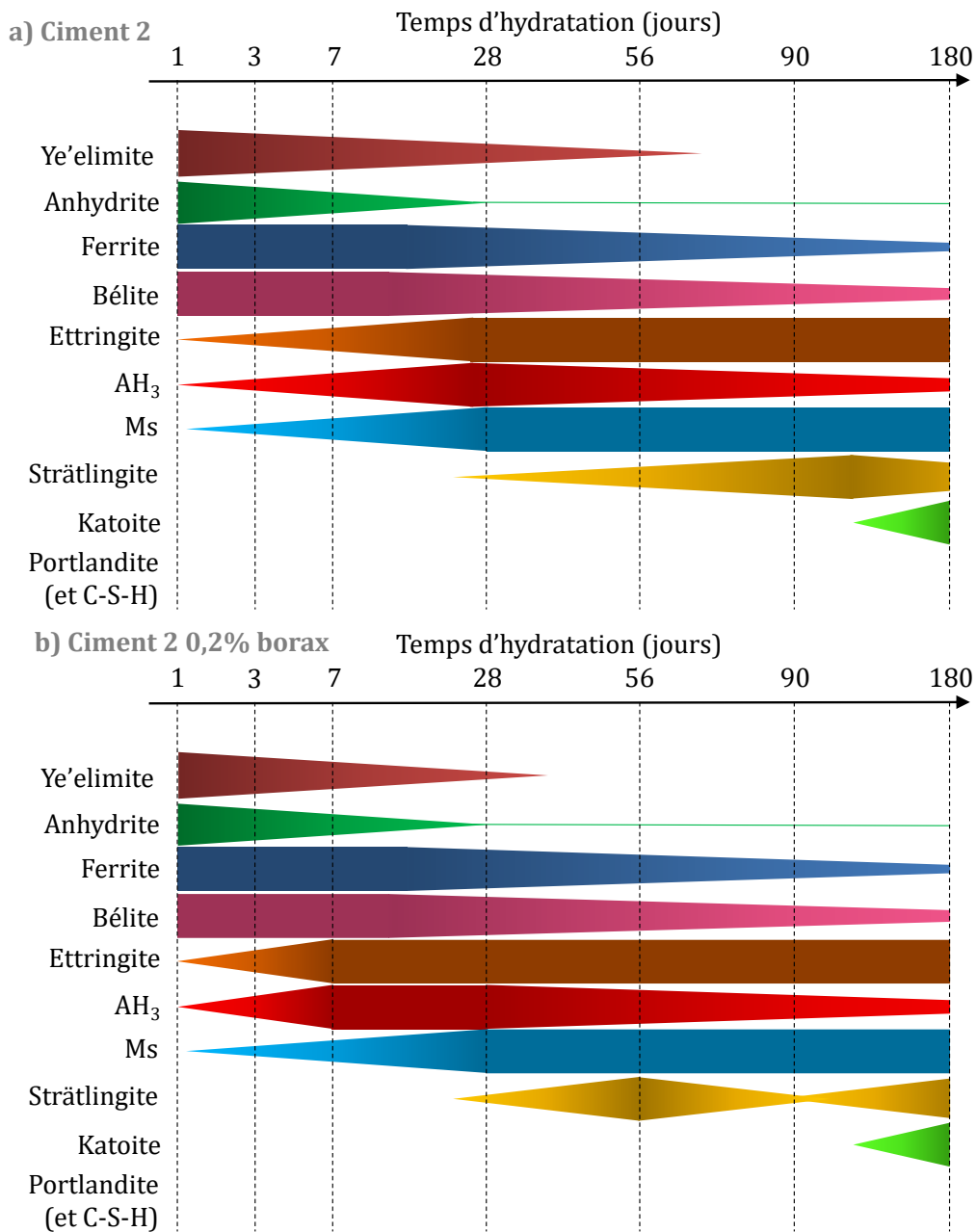


Figure 5-15 : Représentation qualitative de l'évolution des phases en présence au cours de l'hydratation du ciment 2 contenant 0,2 % borax

### II. 3. Effet du borax sur l'hydratation du ciment 3

Les diffractogrammes et thermogrammes mesurés sur le ciment 3 sont présentés respectivement sur la Figure 5-16 et la Figure 5-17.

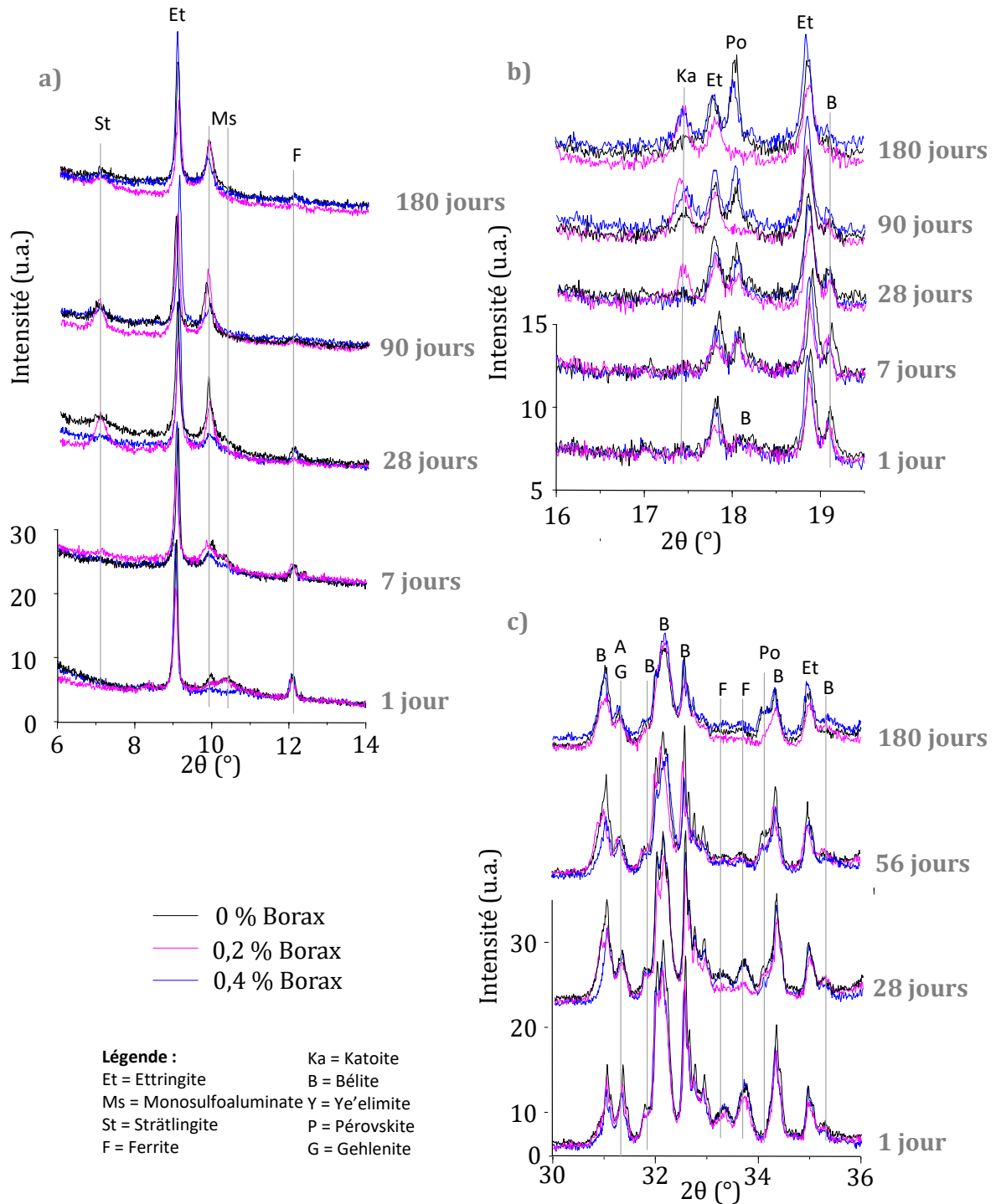


Figure 5-16 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 16-19,5° et c) 30°-36° du ciment 3 en présence de 0%, 0,2 % et 0,4 % B entre 1 jour et 6 mois d'hydratation

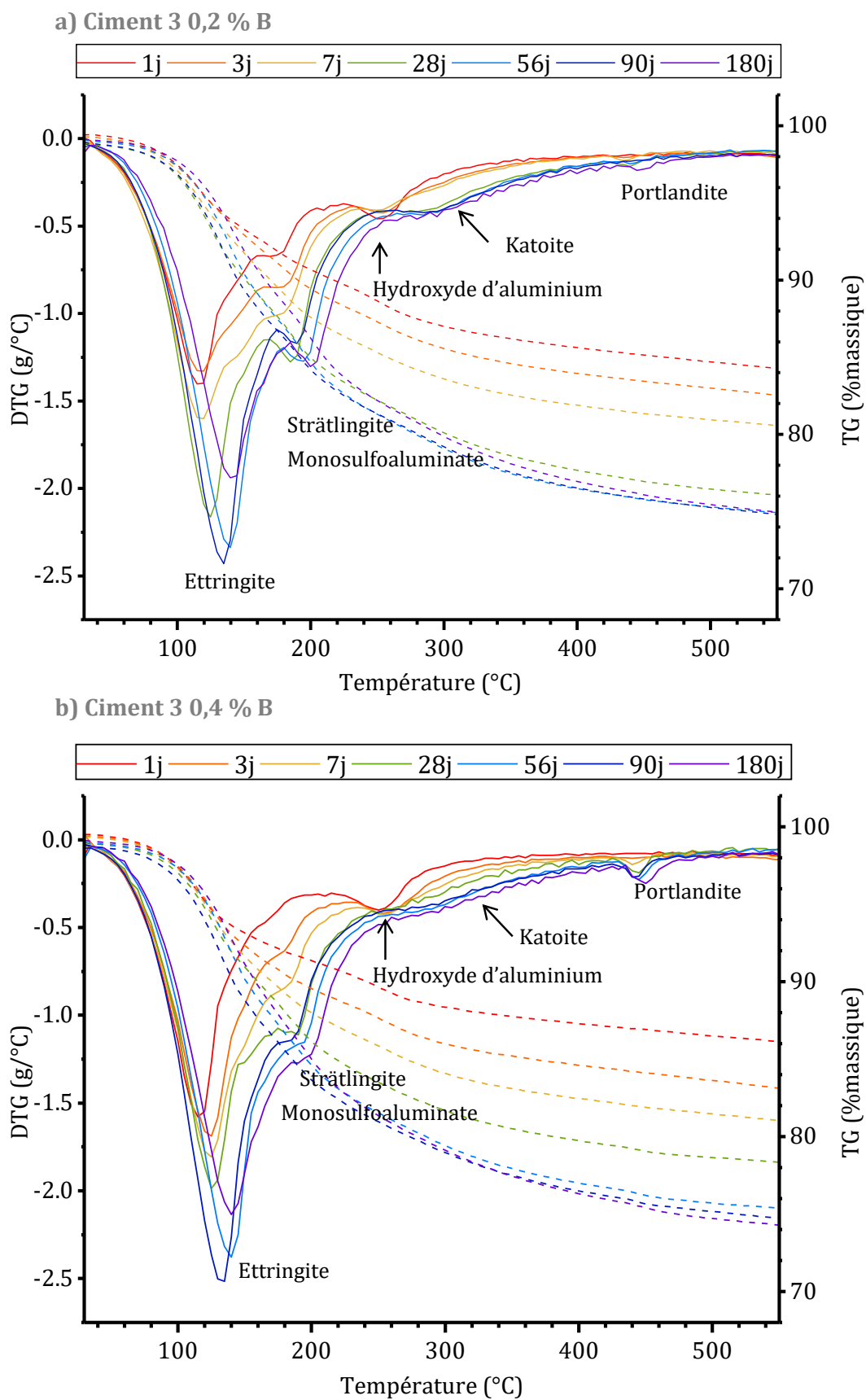
Comme le montre la Figure 5-16a, à 1 jour d'hydratation, un dosage de 0,2 % B diminue la quantité d'ettringite formée par rapport à la référence mais permet la formation de la même quantité de monosulfoaluminate, alors que 0,4 % B mène à des quantités équivalentes en ettringite mais moins de monosulfoaluminate. À 7 jours d'hydratation,

## Chapitre 5

le plus fort taux d'ettringite est formé dans l'échantillon contenant 0,4 % B, et le monosulfoaluminate continue à se former dans celui-ci, mais sa teneur reste toujours plus faible que pour les deux autres dosages.

La strätlingite est détectée dans tous les échantillons, mais l'ajout de 0,2 % B semble augmenter sa teneur, alors qu'elle est équivalente pour les deux autres. La portlandite est détectée en quantités équivalentes quel que soit le dosage (Figure 5-17b). À 28 jours, dans tous les systèmes, la quantité de strätlingite a augmenté, mais de manière bien plus significative dans le cas du dosage de 0,2 %. Dans cet échantillon, il y a moins de bélite (Figure 5-16c) et la ferrite a totalement disparu. La katoite a commencé à se former (Figure 5-16b). La strätlingite s'est formée en moins grande quantité pour le dosage de 0,4 %, alors qu'on détecte plus de portlandite (Figure 5-16b, Figure 5-17). À 56 jours, les quantités de strätlingite ne semblent plus évoluer (Figure 5-16a), alors que la ferrite n'est désormais plus détectée. La katoite est présente dans tous les échantillons et semble voir sa quantité augmenter jusqu'à 90 jours, en étant plus importante dans les échantillons contenant du borax. Ceux-ci présentent également des quantités équivalentes de bélite (Figure 5-16c), qui semble plus consommée que dans la référence. Entre 56 et 180 jours la composition n'évolue que très peu, les quantités de strätlingite et de katoite restent plus importantes pour le dosage de 0,2 %, alors que le dosage de 0,4 % B continue de voir sa quantité de portlandite augmenter. Ces étapes sont présentées sur la Figure 5-18.

Ainsi, l'effet de l'ajout de borax dans le ciment 3 dépend de son dosage. Pour un dosage de 0,2 % B, le borax semble diminuer la quantité d'ettringite formée, mais améliorer l'hydratation de la bélite et de la ferrite. En effet, la formation de strätlingite semble favorisée dans cet échantillon, et le taux de conversion de la bélite et de la ferrite semble meilleur dans celui-ci entre 28 jours et 6 mois d'hydratation. L'ajout de 0,4 % B dans le ciment 3 semble améliorer la formation d'ettringite, et diminuer celle de monosulfoaluminate. Cette quantité de borax semble modifier l'hydratation de la bélite en formant plus de portlandite que de strätlingite. À 6 mois d'hydratation, le taux d'hydratation de la bélite est équivalent quel que soit le dosage en borax, plus élevé que celui de la référence.



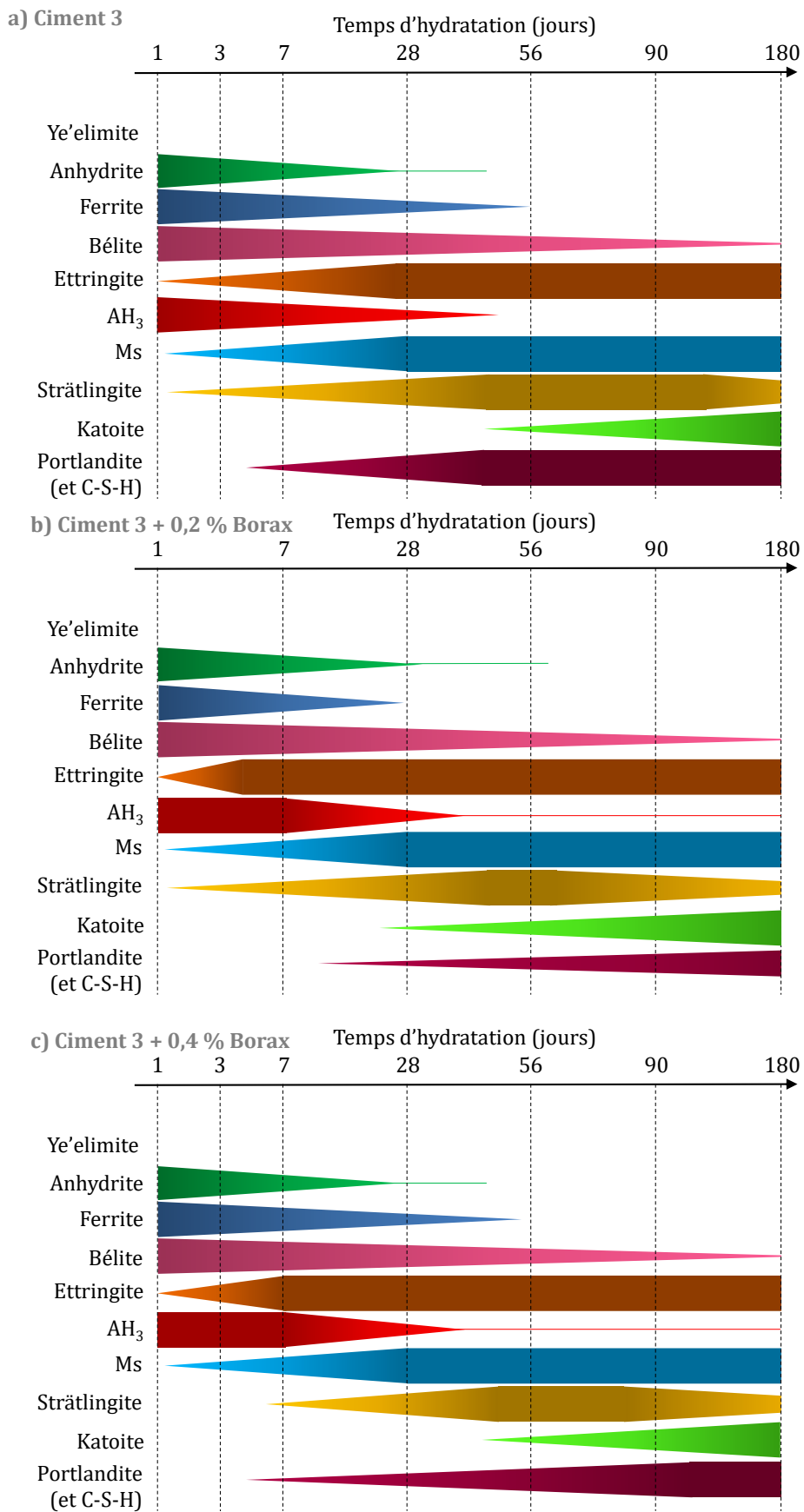


Figure 5-18 : Représentation qualitative de l'évolution des phases en présence au cours de l'hydratation du ciment 3 contenant a) 0 % B, b) 0,2 % B, c) 0,4 % B

Les résistances en compression sont présentées par la Figure 5-12. On remarque qu'en début d'hydratation (1, 7 jours), le ciment 3 contenant 0,4 % de borax a de légèrement meilleures résistances en compression que les deux autres, en lien avec sa plus grande formation d'ettringite. Cependant, après 90 jours, l'amélioration de la réactivité de la bélite dans le ciment 3 contenant 0,2 % lui permet de développer des résistances en compression 10 % plus importantes que les deux autres, bien qu'il contienne peu de portlandite et par conséquent on peut s'attendre à de plus faibles quantités de C-S-H formées comme mentionné dans les chapitres précédents.

## **II. 4. Conclusion sur l'effet du borax sur l'hydratation à long terme des ciments BYF**

Globalement, l'ajout de borax dans des quantités qui n'affectent pas la durée de la période de faible activité thermique (ciments 1 et 3 contenant 0,2 % B) semble diminuer la quantité d'ettringite formée et augmenter la quantité de monosulfoaluminate de calcium. Dans ces systèmes, l'hydratation de la ferrite semble se faire plus rapidement.

Lorsque le borax est ajouté dans des dosages qui allongent la période de faible activité thermique et retardent donc l'hydratation du ciment durant les premières heures (ciments 1 et 3 avec 0,4 % B et ciment 2 contenant 0,2 % B), la quantité d'ettringite formée au premier jour semble peu affectée, voire légèrement augmentée. La précipitation de monosulfoaluminate semble retardée sur les premiers jours d'hydratation. Ensuite, l'hydratation semble similaire à la référence, où une amélioration de la réactivité de la bélite est observée.

Dans tous les cas, l'ajout de borax n'affecte pas négativement les résistances en compression à long terme des ciments ; celles-ci sont même améliorées dans certains cas.

## **Conclusion**

Ainsi, dans la mesure où la quantité introduite n'est pas trop faible, le borax est un bon retardateur pour les ciments BYF. Lorsqu'il est introduit dans de faibles quantités (dépendant du ciment considéré), la période de faible activité thermique n'est pas

modifiée, et la précipitation d'ettringite est accélérée, ces dosages n'étant généralement pas étudiés dans la littérature. La quantité d'ettringite formée à 1 jour d'hydratation est dans ce cas légèrement réduite. Pour les dosages plus importants en borax, le borax permet l'allongement de la période de faible activité thermique. Après cet allongement, le ciment semble s'hydrater un peu plus lentement que dans la référence, mais la quantité d'ettringite formée après un jour ne semble pas ou peu affectée. La quantité de monosulfoaluminate formée peut par contre être réduite.

Le retard mesuré pour de mêmes dosages en borax varie selon la composition du ciment : par exemple l'ajout de 0,3 % B allonge la période de faible activité thermique du ciment 3 à 1h45, celle du ciment 1 à 2h10, alors que celle du ciment 2 contenant un tel dosage en borax dure 5 heures. Différentes caractéristiques du ciment semblent influencer sur l'efficacité du borax à retarder l'hydratation ; notamment de grandes quantités d'anhydrite permettent au borax d'allonger un peu plus longuement la période de faible activité thermique. De plus, la durée retard causé par une même quantité de borax semblerait également dépendre de la quantité de particules submicroniques contenue dans le ciment anhydre, et/ou de sa teneur en alcalins.

Il a également été montré qu'en plus de réguler l'hydratation, le borax permet d'améliorer les propriétés rhéologiques de la pâte, même dans les dosages pour lesquels l'hydratation n'est pas retardée. D'autre part, une première étude sur la combinaison du borax et du lignosulfonate a été menée, en première approche les deux adjuvants ne semblent pas montrer d'incompatibilité. Leurs effets sur l'hydratation à court terme semblent additifs, il serait très intéressant de compléter cette étude avec des mesures de rhéologie et d'adsorption. En effet, la combinaison de leurs effets pourrait apporter de très bonnes propriétés à la pâte, pour de faibles quantités de chacun des adjuvants.

De plus, entre 1 jour et 6 mois d'hydratation, il a été montré que le borax n'impacte pas de manière négative les résistances en compression des ciments dans les dosages étudiés. Il permet même dans certains cas leur amélioration (10 % à 30 % de gain selon le dosage en borax et le ciment), notamment car il semble améliorer la réactivité de la bélite, et dans certains cas celle de la ferrite.

L'ensemble des effets du borax, lorsqu'il est ajouté à des dosages suffisants pour retarder l'hydratation (i.e. 0,4 % pour les ciments 1 et 3 et 0,2 % pour le ciment 2) sont synthétisés dans la Conclusion générale sur la Figure 0-1.

Notons cependant que malgré les grands avantages que peut apporter cet adjuvant, il est tout de même classé comme cancérigène, mutagène, reprotoxique sous forme de poudre ou de solution concentrée à plus de 4 %, ce qui limite son applicabilité.





# Conclusion générale

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit a porté sur l'hydratation de ciments sulfoalumineux bélitiques (CSAB) issus de trois clinkers différents, puis sur l'effet de trois adjuvants sur l'hydratation et sur la fluidité de la pâte : deux plastifiants (un lignosulfonate, un polycarboxylate) et un retardateur (le borax).

Dans un premier temps, la revue bibliographique a permis de mettre en avant les facteurs internes et externes aux CSAB qui influent sur leur réactivité chimique et leurs propriétés rhéologiques. La réactivité au jeune âge est essentiellement liée à la cinétique d'hydratation de la ye'elinite, elle-même dépendante de la nature et de la quantité de sulfate de calcium, du rapport eau sur ciment ( $e/c$ ), de la présence d'adjuvants, mais également des phases mineures et de la quantité d'alcalins qui peuvent difficilement être maîtrisées lors de la clinkérisation. Cette réactivité, et notamment la formation d'ettringite, va avoir une influence importante sur l'ouvrabilité de la pâte ainsi que sur les propriétés mécaniques. Par rapport à un ciment Portland, la bélite va avoir une réactivité plus tardive qui va influencer les propriétés à plus long terme.

La démarche expérimentale développée s'est appuyée sur une première phase de caractérisation des différents matériaux cimentaires utilisés dans cette thèse (trois clinkers et l'anhydrite naturelle), puis la quantité d'anhydrite à utiliser dans les différents clinkers a été déterminée. L'hydratation des pâtes de ciment avec un  $e/c$  de 0,4 a ensuite été étudiée. Les trois clinkers étudiés contiennent des phases cristallines similaires dans des proportions différentes que cela soit pour les phases majeures (bélite  $\beta$ , ye'elinite, ferrite) ou les phases mineures (gehlénite, pérovskite). Le broyage en laboratoire a conduit à des granulométries légèrement différentes : le clinker C2 est plus grossier et contient moins de particules submicroniques que les deux autres, alors que le clinker C3 est broyé le plus finement, ce qui impacte sa distribution granulométrique et la quantité de particules fines présentes. L'anhydrite utilisée a une granulométrie plus grossière que les clinkers. La quantité d'anhydrite ajoutée a été déterminée de manière à accélérer l'hydratation de la ye'elinite, en vérifiant que cela n'avait pas d'incidence négative sur les résistances en compression à 28 jours : les

ciments 1 et 3 contiennent 10 % d'anhydrite, et le ciment 2 en contient 20 %. Notons que le ciment 2 est celui dont la granulométrie est la plus grossière.

L'hydratation des ciments ainsi élaborés a été caractérisée par DRX in situ. Dans tous les cas, les ciments montrent d'abord une phase de mouillage des grains qui n'a pu être caractérisée. Après cette phase de mouillage, on a constaté la précipitation de faibles quantités d'ettringite et de gypse. Une période de faible activité thermique suit le mouillage, le gypse se dissout assez rapidement, c'est une source plus soluble que l'anhydrite pour la précipitation d'ettringite. La durée de la période de faible activité semble principalement accélérée par de plus grandes quantités de sulfate de calcium, d'alcalins solubles et de particules fines (solubilité plus rapide). La période principale d'hydratation commence après 1 heure, durant cette période l'ettringite précipite massivement, puis sa précipitation décélère et c'est le monosulfoaluminate de calcium qui précipite. Les principales différences entre les trois ciments CSAB sont la durée de la période d'induction et les quantités d'ettringite et de monosulfoaluminate formées : plus il y a d'anhydrite et de ye'elimite, plus les quantités formées sont importantes (par exemple pour le ciment 2). La réactivité de la ye'elimite est plus rapide dans le ciment 3, qui contient le moins de ces deux espèces, et dans ce cas la bélite réagit dès le premier jour, alors que les premiers hydrates de la bélite dans les deux autres ciments sont observés à 28 jours. La réactivité rapide de la bélite au sein du ciment 3 a été attribué d'une part à sa faible quantité de ye'elimite qui a totalement réagi avant 1 jour, et d'autre part à sa plus forte teneur en bélite.

Dans tous les ciments, les premiers hydrates issus de la bélite sont la strätlingite, issue de l'hydroxyde d'aluminium, de la ferrite et de la bélite, puis lorsque celle-ci est déstabilisée, on observe l'apparition de katoite et, pour les ciments 1 et 3, la portlandite, qui pourrait précipiter en même temps que des C-S-H. Ces derniers hydrates semblent être les seuls dont l'apport mécanique est significatif, bien que leur présence n'ait pu être fermement prouvée. En effet, les résistances en compression ont été mesurées, et il a été montré que le ciment 2 qui contient le plus de ye'elimite et le moins de bélite ne présente pas une évolution significative de ses résistances après 7 jours, lorsque la ye'elimite ne réagit plus. De plus, dans ce ciment la bélite ne semble pas être présente en quantités assez importantes pour stabiliser la formation de C-S-H. Au contraire, le ciment 3 qui contient le plus de bélite et le moins de ye'elimite n'acquiert que peu de

résistances au premier jour, alors que dès que la bélite réagit, ses résistances croissent jusqu'à atteindre celles du ciment 2 entre 28 et 90 jours d'hydratation. Le comportement du ciment 1, dont la composition est intermédiaire, semble montrer des résistances importantes au premier jour, qui n'évolueront pas avant 6 mois d'hydratation, lorsque la portlandite et probablement les C-S-H précipitent.

Dans un second temps, nous avons pu montrer la compatibilité entre les ciments CSAB et deux plastifiants : un polycarboxylate (PC) et un lignosulfonate (LS). Une attention particulière doit cependant être prise pour ne pas utiliser de forts dosages en PC qui déstabilisent la pâte. Il est d'ailleurs utilisé dans un ordre de grandeur 10 fois moins important que le LS. Les deux plastifiants fluidifient la pâte durant la période de faible activité, et ne semblent pas affecter les résistances mécaniques à plus long terme. Le PC n'a été étudié que sur le ciment 1 dont les caractéristiques sont intermédiaires entre les trois ciments ; il retarde légèrement son hydratation, et a une forte capacité d'adsorption (80-90 % est consommé par les particules), et une bonne capacité de fluidification du ciment durant sa période de faible activité. L'ajout du PC retarderait la croissance de l'ettringite en s'adsorbant autour des nuclei initialement formés, ce qui pourrait expliquer le retard d'hydratation lié à la présence de ce plastifiant. En effet, la morphologie de l'ettringite à 1 jour d'hydratation est modifiée par son ajout.

Le LS semble avoir un effet plus complexe. En effet pour de faibles dosages, il ne change pas la durée de la période d'induction des ciments, mais accélère la précipitation d'ettringite au début de la période principale d'hydratation, alors que pour les plus forts dosages, la période de faible activité est allongée et les réactions semblent se faire ensuite plus lentement. Ces comportements ont été associés à l'adsorption préférentielle du LS sur certaines phases du ciment. Pour de faibles quantités de LS, il s'adsorberait seulement sur la phase ayant le potentiel de surface le plus élevé : l'ettringite, ce qui ne rallonge pas la période de faible activité. Différentes hypothèses ont été émises pour expliquer l'accélération de la précipitation d'ettringite : la complexation des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par le LS pourrait favoriser la dissolution d'anhydrite, amenant plus d'ions sulfate en solution, ou alors le LS pourrait servir de site de nucléation à l'ettringite. Aucune de ces hypothèses n'a été prouvée. Pour de plus forts dosages en LS, il s'adsorbe également sur les particules de ciment anhydre, ce qui ralentit leurs dissolutions et allongerait la

période de faible activité. Dans ce cas, assez de polymère est adsorbé sur les particules pour que les forces inter-particulaires répulsives soient suffisantes pour que le seuil d'écoulement initial soit nul. La contrainte seuil (ou seuil d'écoulement) a également été mesurée à 40 minutes d'hydratation, durant la période de faible activité où la quantité d'ettringite semble peu évoluer. Ces mesures ont pu montrer que la précipitation d'ettringite participe fortement à la perte de fluidité de la pâte. Cependant, en présence de LS, le seuil d'écoulement reste faible malgré son augmentation au cours du temps. L'adsorption du LS, sa capacité à fluidifier la pâte et à retarder son hydratation sont donc étroitement liées. Elles diffèrent d'un ciment à l'autre, notamment le LS semble plus efficace sur tous ces points lorsqu'il est introduit dans le ciment 2 qui contient le plus de ye'elinite. Les deux plastifiants (le LS et le PC) semblent peu affecter l'hydratation à long terme des ciments, quoiqu'une consommation plus rapide de la ferrite a été détectée, ainsi qu'un début de la réactivité de la bélite plus tôt dans le cas des ciments 1 et 2. Dans le cas du ciment 3, l'hydratation de ces phases semble légèrement retardée. Les résistances en compression sont cependant améliorées, sauf dans le cas de forts dosages où la méthode de préparation des échantillons mène probablement à une sous-estimation des résistances.

Dans une dernière partie, nous avons montré que l'ajout de borax dans l'eau de gâchage des ciments CSAB permet de réguler son temps de prise. Pour de faibles dosages, il accélère son hydratation sans modifier la période de faible activité thermique, et pour les plus forts dosages, il la retarde. Les dosages menant à ces deux comportements diffèrent en fonction du ciment ; il semblerait que les quantités de sulfate de calcium, d'alcalins et de particules fines déterminent l'efficacité du borax : de plus faibles dosages sont nécessaires lorsque ces quantités sont plus importantes. Les dosages en borax menant aux deux comportements observés (accélération, retard d'hydratation) ont été étudiés. L'ajout de faibles dosages en borax semble limiter la quantité d'ettringite formée à un jour, mais pas ses résistances en compression, jusqu'à 6 mois d'hydratation. De plus, à ces faibles dosages, le borax diminue la viscosité initiale de la pâte. Cependant, la pâte ré-épaissit aussi vite qu'en l'absence de borax. Pour des dosages en borax qui retardent l'hydratation des ciments, la période d'ouvrabilité de la pâte est allongée proportionnellement à sa période de faible activité. En effet, l'ettringite ne précipite pas

durant la période de faible activité. Les propriétés à plus long terme (assemblage de phases, résistances en compression) sont peu affectées par l'ajout de borax. De plus, dans cette dernière partie, l'effet combiné du borax et du lignosulfonate a été évalué en termes d'hydratation à court terme, par la mesure du temps de la période de faible activité thermique. Les deux adjuvants semblent avoir un effet additif.

Globalement, les effets des paramètres qui diffèrent entre les ciments ainsi que des adjuvants ont été synthétisés schématiquement par la Figure 0-1.

Enfin, différentes perspectives peuvent être proposées pour compléter ces travaux de thèse. Tout d'abord, il serait intéressant de s'intéresser aux phases amorphes d'abord dans le ciment anhydre puis dans les ciments hydratés. De plus, l'effet des alcalins et des caractéristiques granulaires sur l'hydratation des ciments CSAB a été établi, il serait maintenant intéressant de le quantifier, notamment en ajoutant des alcalins à l'eau de gâchage et en faisant varier le broyage d'un même ciment. Cela permettrait de quantifier l'effet de chacun de ces paramètres vis-à-vis de l'accélération de la réactivité de la ye'elinite, qui a été mis en évidence dans ces travaux. De plus, il serait intéressant de valider ou infirmer les hypothèses émises quant à l'accélération de la précipitation d'ettringite par de faibles dosages en lignosulfonate. En effet, la quantification des ions en solution interstitielle permettrait d'élucider sa capacité à chélater les cations. Une étude approfondie de la structure de l'ettringite formée en présence de LS, par exemple sur un système modèle, permettrait d'évaluer la capacité du LS à former des organo-minéraux d'ettringite. Il serait également intéressant de comparer les résistances en compression mesurées (cubes de pâte de 2 cm d'arête) à des mesures normées, car des doutes ont été émis au sujet d'une sous-estimation des résultats en présence de fortes quantités de lignosulfonate. Enfin, l'étude de l'effet du borax n'a pas permis d'élucider son mode d'action ni en tant qu'accélérateur, ni en tant que retardateur ; de plus amples recherches sont nécessaires à ce sujet. Aussi, puisque les effets combinés du LS et du borax semblent additifs en termes d'hydratation à court terme, il serait intéressant de compléter cette étude par des mesures de fluidité, puis d'expliquer les résultats obtenus notamment par analyse du liquide interstitielle au cours du temps.

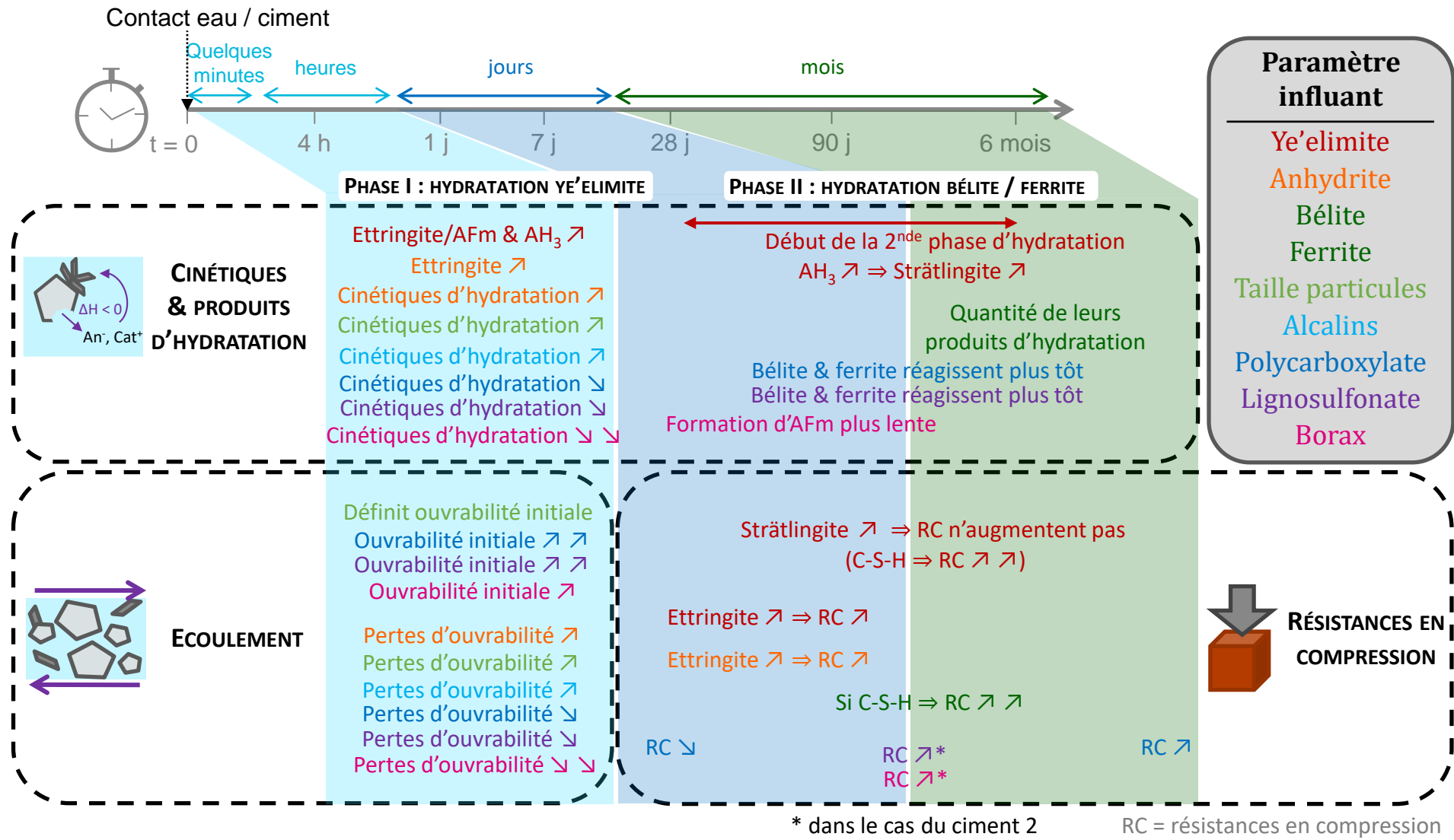


Figure 0-1 : Synthèse schématique de l'effet des taux de phases minérales, des tailles de particules et des adjuvants (code couleur dans le cadre en haut à droite) sur l'hydratation, l'écoulement et les résistances en compression, à différentes échelles de temps. Les effets des adjuvants sont uniquement présentés pour des dosages retardant l'hydratation.

# Liste des figures

Figure 0-1 : Représentation schématique de la démarche et de la méthodologie de cette thèse .....	15
Figure 1-1 : Comparaison des clinkers CSA, BYF et Portland (composition, émissions de CO <sub>2</sub> et prix) [15] .....	23
Figure 1-2 : Assemblage de phase et rapport eau sur liant (e/l) de la ye'elinite hydratée en quantité croissante d'anhydrite, obtenu par simulation GEMS.....	25
Figure 1-3 : Courbe calorimétrique d'un ciment BYF montrant les phases principales d'hydratation de la ye'elinite : 1) période initiale, 2) période de faible activité, 3) période d'accélération, 4) période principale d'hydratation et 5) période de ralentissement.....	27
Figure 1-4 : Assemblage de phase, composition de la solution interstitielle (en traits plein) et pH (en pointillés) du mélange ternaire ye'elinite – anhydrite – bélite pour un mélange contenant a,b) 10 % de bélite et c,d) 50 % de bélite, obtenu par simulation GEMS.....	29
Figure 1-5 : Chaleurs dégagée et cumulée (a) et micrographies MEB d'une pâte fracturée d'un ciment CSA en présence d'anhydrite CAn (b) et de gypse CGy (c), adapté de Allevi et al. [45] .....	32
Figure 1-6 : Impact du rapport e/c d'un ciment BYF sur la cinétique de dissolution de a) la ye'elinite, b) la bélite β, c) la ferrite, adapté de Morin et al. [34] .....	34
Figure 1-7: Courbes calorimétriques de trois ciments BYF de même minéralogie (e/c = 0,5), seules les phases mineures et la teneur en alcalins diffèrent [33] .....	35
Figure 1-8 : Courbes calorimétriques a) de ye'elinite, b) d'un mélange ye'elinite – gypse hydratés en présence de différentes concentrations en potasse, adapté de Winnefeld et al. [29] .....	36
Figure 1-9 : Polymorphes de la bélite et leur température de transformation, adapté de [49].....	37
Figure 1-10 : Résistances à la compression à 7, 28 et 56 jours d'un ciment BYF dopé avec différentes quantités de borax, adapté de Shen et al. [50] .....	38
Figure 1-11 : Courbes calorimétriques d'un ciment BYF dopé avec différentes quantités de borax, adapté de Shen et al. [50] .....	38
Figure 1-12 : Courbes calorimétriques à 23°C de deux polymorphes de ye'elinite (e/s=1) en présence ou non de gypse, adapté de Jansen et al. [41].....	40
Figure 1-13 : Etapes d'hydratation d'un ciment BYF, les temps d'hydratation indiqués peuvent varier en fonction de la formulation [26].....	43
Figure 1-14 : Représentation schématique de la surface d'une particule chargée et du mécanisme des répulsions électrostatiques.....	46
Figure 1-15 : Comportements rhéologiques courants (les fluides rhéofluidifiants et rhéoépaississants ont été représentés avec une contrainte seuil, ce n'est pas nécessairement le cas), adapté de Yahia et al. [72].....	48



Figure 1-16 : Classification rhéo-physique des suspensions cimentaires. Toutes les caractéristiques de la suspension sont fixées sauf la vitesse de déformation et la fraction volumique de solide, adapté de Roussel et al. [74] .....	49
Figure 1-17 : Schéma représentant l'organisation surfacique des surfaces négatives (haut) et positives (bas), en présence (droite) ou non (gauche) de superplastifiant [85] .....	55
Figure 1-18 : Représentation schématique d'un grain de ciment Portland en cours d'hydratation et de la distribution inhomogène du polymère à sa surface, adapté de Plank et Hirsch [84].....	56
Figure 1-19 : Représentation schématique de l'effet a) du temps d'ajout du superplastifiant et b) de la quantité de sulfates d'alcalin sur la formation d'organominéraux, adapté de Flatt et Houst [83].....	58
Figure 1-20 : Effet d'un polycarboxylate (PCE) et de différents polyamides sulfonates (PAS) sur l'hydratation et la fluidité de pâtes de CSAB, a) courbes calorimétriques et b) étalement pour un dosage de 1 % de superplastifiant, adapté de Su et al. [4].....	61
Figure 1-21 : Micrographies MEB des produits d'hydratation de l'alite sans adjuvants (A) et en présence de polycarboxylate (B) et d'aminosulfonate (C). Les cristaux allongés sont l'ettringite, qui précipite avec différentes morphologies en fonction du superplastifiant utilisé, adapté de Shi et al. [113].....	65
Figure 2-1 : Diffractogramme ( $\text{CuK}\alpha$ ) du ciment C1 hydraté à $e/c=0.4$ pendant 28 jours.....	79
Figure 2-2 : Exemple de rhéogramme obtenu sur les ciments .....	84
Figure 2-3 : Confection d'échantillons destinés à la mesure des résistances en compression : a) moule utilisé, b) conservation des échantillons c) échantillon avant mesure et d) échantillon après mesure .....	85
Figure 3-1 : Micrographies MEB/BSE de sections polies des nodules des clinkers C1 (a), C2 (b) et C3 (c), avec la composition en oxydes des principales phases (mesurées par EDX sur 20 à 25 zones, entre parenthèses : traces). Les différentes phases ressortent en différents niveaux de gris comme précisé sur la légende, la résine qui comble les porosités ressort en noire .....	89
Figure 3-2 : Micrographies sur section polie de C1 de parties amorphes contenant une grande quantité d'aluminium avec spectres issus de l'EDX.....	90
Figure 3-3 : Diffractogrammes ( $\text{CuK}\alpha$ ) du clinker C1 avant et après dissolutions sélectives.....	92
Figure 3-4 : Micrographies MEB sur poudres (a, b, c) du clinker C1 à différents grossissements d) du clinker C2, e) du clinker C3.....	95
Figure 3-5 : Micrographies MEB de la poudre d'anhydrite à différents grossissements .....	96
Figure 3-6 : Distribution en taille dans l'isopropanol et caractéristiques granulaires des matériaux cimentaires.....	97
Figure 3-7 : Courbes de calorimétrie isotherme (25°C) des clinkers a) C1, b) C2, c) C3, hydratés en présence de quantités croissantes de sulfate de calcium .....	99
Figure 3-8 : Diffractogrammes ( $\text{CuK}\alpha$ ) du clinker C3 hydraté en présence de 0, 5 et 10 % d'anhydrite, après 3 jours d'hydratation.....	101
Figure 3-9 : Diffractogrammes ( $\text{CuK}\alpha$ ) entre 5-15° (gauche) et entre 25-35° (droite) montrant les évolutions de phases entre 7 h et 24 h d'hydratation dans C3 contenant 10 % d'anhydrite .....	103

Figure 3-10 : Résistances en compression à 28 jours d'hydratation des clinkers hydratés avec différentes quantités de sulfate de calcium .....	104
Figure 3-11 : Photographies d'éprouvettes de compression (cubes de 2 cm d'arête) issues de pâtes contenant le clinker C3 avec différentes teneurs en anhydrite (hydratés durant 28 jours à $e/c=0,4$ ), avec grossissement sur les fissures observées pour 15 % d'anhydrite .....	105
Figure 3-12 : Teneur en alcalins des ciments, mesurée par fluorescence X.....	107
Figure 3-13 : Diffractogrammes à différents temps d'hydratation du ciment 1 ( $e/c=0,4$ ), issu du suivi par DRX in situ. Quelques portions des diffractogrammes ont été grossies pour mieux visualiser l'évolution des phases au sein de la pâte .....	108
Figure 3-14 : Evolution de la composition minéralogique et des dégagements de chaleur des pâtes de ciment ( $e/c=0,4$ ) au cours des premières heures d'hydratation ; seules les tendances (non les valeurs absolues) sont à prendre en compte.....	110
Figure 3-15 : Concentrations en ions, pH et conductivité des solutions interstitielles des trois ciments au cours des 2 premières heures d'hydratation .....	114
Figure 3-16 : Diffractogrammes montrant la nature des AFm dans a) le ciment 1 et b) le ciment 2 au cours de leur hydratation. Les intensités mesurées à 4 h ne sont pas comparables car mesurées en in situ .....	117
Figure 3-17 : Thermogrammes du ciment 1 au cours de son hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée. La majorité des échantillons a subi une déshydratation avant analyse (faibles pertes de masse avant 200 °C).....	118
Figure 3-18 : Diffractogrammes ( $\text{CuK}\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 1 entre 1 jour et 6 mois d'hydratation .....	119
Figure 3-19 : Composition a) de la solution interstitielle et b) des phases solides formées issues de simulations GEMS .....	121
Figure 3-20 : Thermogrammes du ciment 2 au cours de son hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée.....	123
Figure 3-21 : Diffractogrammes ( $\text{CuK}\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 2 entre 1 jour et 6 mois d'hydratation .....	124
Figure 3-22 : Thermogrammes du ciment 3 pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée. Certains échantillons ont subi une déshydratation liée à une mauvaise conservation avant analyse (faibles pertes de masse avant 200 °C) .....	125
Figure 3-23 : Diffractogrammes ( $\text{CuK}\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 1 entre 1 jour et 6 mois d'hydratation .....	126
Figure 3-24 : Représentation qualitative de l'évolution des phases en présence au cours de l'hydratation a) du ciment 1, b) du ciment 2 et c) du ciment 3 .....	129
Figure 3-25 : Résistances en compression entre 1 jour et 6 mois des trois ciments .....	130
Figure 4-1 : Exemples de structure chimique de lignosulfonates et polycarboxylates...	137
Figure 4-2 : Courbes de calorimétrie isotherme (25 °C) du ciment 1 hydraté en présence de différentes concentrations de polycarboxylate PC.....	139
Figure 4-3 : Courbes de calorimétrie isotherme (25 °C) des ciments contenant différentes quantités de lignosulfonate a) ciment 1, b) ciment 2, c) ciment 3. Les ordonnées pour le ciment 3 ont des échelles différentes des deux autres .....	141

Figure 4-4 : Evolution de la composition et de la puissance thermique durant les premières heures d'hydratation a) du ciment 1, b) du ciment 1 en présence de 0,05 % de polycarboxylate.....	144
Figure 4-5 : Evolution de la composition et de la puissance thermique durant les premières heures d'hydratation du ciment 1 a) sans LS, b) avec 0,1 % LS, c) avec 0,5 % LS.....	146
Figure 4-6 : Effet du dosage LS sur a) la contrainte seuil et b) sa consommation dans le cas du ciment 1 hydraté 10 min.....	148
Figure 4-7 : Représentation schématique du mode d'action du lignosulfonate .....	149
Figure 4-8 : Contrainte seuil dynamique (a) et consommation du PC (b) dans le ciment 1 à 40 min d'hydratation.....	151
Figure 4-9 : Micrographies MEB de fractures de pâtes de ciment 1 avec et sans PC, hydratées durant 5 heures et 6 jours .....	153
Figure 4-10 : Contrainte seuil dynamique (a) et isotherme de consommation du LS (b) des trois ciments à 40 min d'hydratation .....	155
Figure 4-11 : Consommation du LS au cours du temps pour différents dosages dans les trois ciments.....	157
Figure 4-12 : Micrographies MEB du ciment 1 hydraté durant 30 minutes a) seul, et avec b) 0,1 % LS, c) 0,5 % LS. Les cercles indiquent des cristaux d'ettringite.....	159
Figure 4-13 : Micrographies MEB de fractures de pâtes de ciment 1 contenant a) 0 % LS, b) 0,1 % LS et c) 0,5 % LS, après 16 heures d'hydratation.....	161
Figure 4-14 : Micrographies MEB de fractures de pâtes de ciment 2 hydraté durant 1 jour a) sans LS, b) avec 0,3 % LS.....	162
Figure 4-15 : Micrographies MEB de fractures de pâtes de ciment 3 hydraté durant 1 jour a) sans LS, b) avec 0,5 % LS.....	163
Figure 4-16 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 1 en présence de 0, 0,025 % et 0,05 % PC entre 1 jour et 6 mois d'hydratation.....	166
Figure 4-17 : Thermogrammes du ciment 1 contenant a) 0,025 % PC, b) 0,05 % PC pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée. Certains échantillons ont subi une déshydratation liée à une mauvaise conservation avant analyse (faibles pertes de masse avant 200 °C).....	168
Figure 4-18 : Schéma qualitatif d'hydratation jusqu'à 6 mois a) du ciment 1 et du ciment 1 contenant b) 0,025 % PC, c) 0,05 % PC.....	169
Figure 4-19 : Résistances en compression du ciment 1 présence de PC .....	170
Figure 4-20 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 1 en présence de 0, 0,1 % et 0,5 % LS entre 1 jour et 6 mois d'hydratation .....	173
Figure 4-21 : Thermogrammes du ciment 1 contenant a) 0,1 % LS, b) 0,5 % LS pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée. Certains échantillons ont subi une déshydratation liée à une mauvaise conservation avant analyse (faibles pertes de masse avant 200 °C).....	174
Figure 4-22 : Schéma qualitatif d'hydratation a) du ciment 1 et du ciment 1 contenant b) 0,1 % LS et c) 0,5 % LS .....	175
Figure 4-23 : Résistances en compression des pâtes de ciments 1, 2 et 3 en présence de LS entre 1 jour et 6 mois d'hydratation .....	176

Figure 4-24 : Photographie de la mise en forme d'éprouvettes de ciment BYF a) sans LS, b) avec 0,5 % LS .....	177
Figure 4-25 : Thermogrammes du ciment 2 contenant 0,3 % LS pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée .....	178
Figure 4-26 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 2 en présence de 0 et 0,3 % LS entre 1 jour et 6 mois d'hydratation.....	179
Figure 4-27 : Schéma qualitatif de l'hydratation a) du ciment 2 et b) du ciment 2 contenant 0,3 % LS .....	180
Figure 4-28 : Micrographies MEB du ciment 2 à 90 jours d'hydratation a) sans LS, b) avec 0,3 % LS.....	182
Figure 4-29 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 3 en présence de 0 et 0,5 % LS entre 1 jour et 6 mois d'hydratation.....	183
Figure 4-30 : Thermogrammes du ciment 3 contenant 0,5 % LS pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée .....	184
Figure 4-31 : Schéma qualitatif de l'hydratation a) du ciment 3 et b) du ciment 3 contenant 0,5 % LS .....	185
Figure 5-1 : Courbes de calorimétrie isotherme (25 °C) des ciments en présence de différentes quantités de borax a) ciment 1, b) ciment 2 et c) ciment 3.....	193
Figure 5-2 : Effet du dosage en borax sur la durée de la période de faible activité thermique .....	195
Figure 5-3 : Evolution de la composition (DRX in situ, CuK $\alpha$ ) et de la puissance thermique (calorimétrie isotherme, 25 °C) durant les premières heures d'hydratation a) du ciment 2, b) du ciment 2 en présence de 0,2 % B.....	199
Figure 5-4 : Mesures de viscosités à 20 s <sup>-1</sup> a) au cours du temps et b) valeurs initiales mesurées pour les ciments contenant du borax.....	201
Figure 5-5 : Suivi de viscosité à 20 s <sup>-1</sup> au cours du temps des différents ciments en présence ou non de borax.....	202
Figure 5-6 : Calorimétrie isotherme (25 °C) du ciment 1 hydraté en présence de LS et de borax.....	204
Figure 5-7 : Durée de la période de faible activité estimée par calorimétrie isotherme (25 °C) du ciment 1 hydraté en présence de LS et de borax.....	206
Figure 5-8 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre 6-14° montrant l'évolution des quantités d'ettringite, monosulfoaluminate, ferrite et strätlingite dans le ciment 1 contenant 0,2 % et 0,4 % de borax à différents temps d'hydratation .....	208
Figure 5-9 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre 16- 19,5° et 30-36° montrant (haut) l'apparition de la katoite et (bas) la dissolution de la bélite et de la ferrite dans le ciment 1 contenant 0 %, 0,2 % et 0,4 % borax à 3 et 6 mois d'hydratation.....	209
Figure 5-10 : Thermogrammes du ciment 1 contenant a) 0,2 % B et b) 0,3 % B pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée .....	210
Figure 5-11 : Représentation qualitative de l'évolution des phases en présence au cours de l'hydratation a) du ciment 1, du contenant b) 0,2 % borax, c) 0,4 % borax.....	211
Figure 5-12 : Résistances en compression entre 1 jour et 6 mois des trois ciments contenant différentes quantités de borax.....	212

Figure 5-13 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 30°-36° et c) 16°-19,5° du ciment 2 en présence de 0 et 0,2 % B entre 1 jour et 6 mois d'hydratation.....	213
Figure 5-14 : Thermogramme du ciment 2 contenant 0,2 % B pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits pleins sa dérivée .....	214
Figure 5-15 : Représentation qualitative de l'évolution des phases en présence au cours de l'hydratation du ciment 2 contenant 0,2 % borax .....	216
Figure 5-16 : Diffractogrammes (CuK $\alpha$ ) entre a) 6°-14°, b) 16-19,5° et c) 30°-36° du ciment 3 en présence de 0%, 0,2 % et 0,4 % B entre 1 jour et 6 mois d'hydratation.....	217
Figure 5-17 : Thermogrammes du ciment 3 contenant a) 0,2 % B et b) 0,3 % B pour différents temps d'hydratation, en pointillés les pertes de masse, en traits plein sa dérivée .....	219
Figure 5-18 : Représentation qualitative de l'évolution des phases en présence au cours de l'hydratation du ciment 3 contenant a) 0 % B, b) 0,2 % B, b) 0,4 % B .....	220
Figure 0-1 : Synthèse schématique de l'effet des taux de phases minérales, des tailles de particules et des adjuvants (code couleur dans le cadre en haut à droite) sur l'hydratation, l'écoulement et les résistances en compression, à différentes échelles de temps. Les effets des adjuvants sont uniquement présentés pour des dosages retardant l'hydratation.....	230

## Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Réactions et enthalpies de réaction des réactions se produisant au début de l'hydratation de ciments sulfoalumineux, calculées à partir de [30,31].....	25
Tableau 2-1 : Distribution en taille des boulets utilisés pour le broyage des clinkers.....	69
Tableau 2-2 : Références et codes ICSD des phases quantifiées par analyse Rietveld.....	71
Tableau 3-1 : Composition minéralogique des matériaux cimentaires (ACn = amorphe et cristallin non quantifié) .....	92
Tableau 3-2 : Composition en oxydes des matériaux cimentaires déterminée par fluorescence X (FX) et par la méthode de Bogue inversée .....	93
Tableau 3-3 : Rapports molaires anhydrite / ye'elimité des ciments.....	105
Tableau 3-4 : Composition des ciments.....	106
Tableau 5-1 : Propriétés (pH, conductivité, teneur en soufre) de la solution interstitielle du ciment 1 contenant différents dosages en borax à 3 min d'hydratation .....	196
Tableau 5-2 : Propriétés (pH, conductivité, teneur en soufre) de la solution interstitielle du ciment 2 contenant différents dosages en borax pour différents temps d'hydratation .....	197

# Références

- [1] J.G.J. (PBL) Olivier, G. (EC-J. Janssens-Maenhout, M. (EC-J. Muntean, J.A.H.W. (PBL) Peters, Trends in Global CO<sub>2</sub> Emissions: 2016 Report, PBL Netherlands Environ. Assess. Agency Eur. Comm. Jt. Res. Cent. (2016) 86. [http://edgar.jrc.ec.europa.eu/news\\_docs/jrc-2016-trends-in-global-co2-emissions-2016-report-103425.pdf](http://edgar.jrc.ec.europa.eu/news_docs/jrc-2016-trends-in-global-co2-emissions-2016-report-103425.pdf).
- [2] Site Aether, (n.d.). <http://www.aether-cement.eu>.
- [3] Introduction, in: Sci. Technol. Concr. Admixtures, Elsevier, 2016: pp. xxv–xxix. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.02001-4>.
- [4] T. Su, X. Kong, H. Tian, D. Wang, Effects of comb-like PCE and linear copolymers on workability and early hydration of a calcium sulfoaluminate belite cement, *Cem. Concr. Res.* 123 (2019) 105801. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105801>.
- [5] F. Bullerjahn, M. Zajac, J. Skocek, M. Ben Haha, The role of boron during the early hydration of belite ye’elinite ferrite cements, *Constr. Build. Mater.* 215 (2019) 252–263. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.176>.
- [6] E. Gartner, L. Guanshu, FR\_2873366\_A1-1.pdf, 2873366, 2004.
- [7] T. Hanein, J.L. Galvez-Martos, M.N. Bannerman, Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production, *J. Clean. Prod.* 172 (2018) 2278–2287. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.183>.
- [8] Établissements Poliet & Chausson, Patent, FR780747-1935-05–02, 1935.
- [9] A. Klein, G.E. Troxell, Studies of Calcium Sulfoaluminate Admixures for Expansive Cements. Pros, (1958).
- [10] L. Zhang, M. Su, Y. Wang, Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China, *Adv. Cem. Res.* 11 (1999) 15–21. <https://doi.org/10.1680/adcr.1999.11.1.15>.
- [11] E. Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO<sub>2</sub>” cements, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1489–1498. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>.
- [12] Y. Wang, M. Su, The third cement series in China, *World Cem.* 25 (1994) 6–10.
- [13] M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, Sulfoaluminate cement, 2013. <https://doi.org/10.1533/9780857098993.4.488>.
- [14] I. Odler, Cements containing calcium sulfoaluminate, *Spec. Inorg. Cem.* (2000) 69–87.
- [15] G.Y. KOGA, Corrosion de renfort en acier noyé dans les matrices de ciment sulfoalumineux bélitique en fonction de l’hydratation, Université de Grenoble Alpes, 2017.
- [16] W. Wang, X. Wang, J. Zhu, P. Wang, C. Ma, Experimental investigation and modeling of sulfoaluminate cement preparation using desulfurization gypsum and red mud, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1261–1266. <https://doi.org/10.1021/ie301364c>.

- [17] T. Duvallet, R.F. Rathbone, K.R. Henke, R.B. Jewell, Low-energy, low CO<sub>2</sub>-emitting cements produced from coal combustion by-products and red mud, 3rd World Coal Ash, WOCA Conf. - Proc. (2009).
- [18] V. Isteri, K. Ohenoja, T. Hanein, H. Kinoshita, P. Tanskanen, M. Illikainen, T. Fabritius, Production and properties of ferrite-rich CSAB cement from metallurgical industry residues, *Sci. Total Environ.* 712 (2020) 136208. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136208>.
- [19] E. Gartner, T. Sui, Alternative cement clinkers, *Cem. Concr. Res.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002>.
- [20] K. Quillin, A. Dunster, C. Tipple, G. Walenta, E. Gartner, B. Albert, Project AETHER Testing the durability of a lower-CO<sub>2</sub> alternative to Portland cement, in: 34th Annu. Cem. Concr. Sci. Conf., 2014. [http://www.aether-cement.eu/fileadmin/user/pdf/2014.09.16\\_BRE\\_Presentation\\_Cement\\_\\_Concrete\\_Science\\_Conf.pdf](http://www.aether-cement.eu/fileadmin/user/pdf/2014.09.16_BRE_Presentation_Cement__Concrete_Science_Conf.pdf).
- [21] C.W. Hargis, B. Lothenbach, C.J. Müller, F. Winnefeld, Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars, *Cem. Concr. Compos.* 80 (2017) 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.03.003>.
- [22] E. Schmitt, Approche performantielle et microstructurale de la durabilité de bétons à base de ciments sulfoalumineux-bélitiques ferriques, Université de la Rochelle, 2014.
- [23] W. Dienemann, D. Schmitt, F. Bullerjahn, B. Haha, Belite - Calcium sulfoaluminate - Ternesite (BCT) - A new low-carbon clinker Technology, *Cem. Int.* 4 (2013) 369–379. <https://doi.org/10.1127/1438-9134/2014/018>.
- [24] G. Álvarez-Pinazo, A. Cuesta, M. García-Maté, I. Santacruz, E.R. Losilla, A.G.D. La Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 960–971. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.018>.
- [25] M. Zajac, J. Skocek, F. Bullerjahn, M. Ben Haha, Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements, *Cem. Concr. Res.* 84 (2016) 62–75. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.014>.
- [26] J. Wang, Hydration mechanism of cements based on low-CO<sub>2</sub> clinkers containing belite, ye'elimite and calcium alumino-ferrite, Université Lille 1, 2010. <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00595554>.
- [27] M. Zajac, S. Hoock, C. Stabler, M. Ben Haha, Effect of hydration kinetics on properties of compositionally similar binders, *Cem. Concr. Res.* 101 (2017) 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.08.005>.
- [28] Á.G. De la Torre, A.J.M. Cuberos, G. Álvarez-Pinazo, A. Cuesta, M.A.G. Aranda, In situ powder diffraction study of belite sulfoaluminate clinkering, *J. Synchrotron Radiat.* 18 (2011) 506–514. <https://doi.org/10.1107/S0909049511005796>.
- [29] F. Winnefeld, S. Barlag, Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 101 (2010) 949–957. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0582-6>.
- [30] S. Skalamprinos, I. Galan, T. Hanein, F. Glasser, Enthalpy of formation of ye'elimite and ternesite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 131 (2018) 2345–2359.

- <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6751-0>.
- [31] B. Lothenbach, D.A. Kulik, T. Matschei, M. Balonis, L. Baquerizo, B. Dilnesa, G.D. Miron, R.J. Myers, Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials, *Cem. Concr. Res.* 115 (2019) 472–506. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.018>.
- [32] F. Bullerjahn, Characterisation and hydration of ye’elinite containing cements, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2018. [http://infoscience.epfl.ch/record/254873/files/EPFL\\_TH7953.pdf](http://infoscience.epfl.ch/record/254873/files/EPFL_TH7953.pdf).
- [33] M. Ben Haha, F. Winnefeld, A. Pisch, Advances in understanding ye’elinite-rich cements, *Cem. Concr. Res.* 123 (2019) 105778. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105778>.
- [34] V. Morin, P. Termkhajornkit, B. Huet, G. Pham, Impact of quantity of anhydrite, water to binder ratio, fineness on kinetics and phase assemblage of belite-ye’elinite-ferrite cement, *Cem. Concr. Res.* 99 (2017) 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.014>.
- [35] B. Lothenbach, F. Winnefeld, 4. Thermodynamic modelling of cement hydration: Portland cements – blended cements – calcium sulfoaluminate cements, 2017. <https://doi.org/10.1515/9783110473728-005>.
- [36] V. Morin, G. Walenta, E. Gartner, P. Termkhajornkit, I. Baco, J.M. Casabonne, Hydration of a Belite-Calcium Sulfoaluminate-Ferrite cement : Aether TM, in: 13th Int. Congr. Chem. Cem., 2011: pp. 1–7. <https://doi.org/10.1057/9780230616608>.
- [37] A.J.M. Cuberos, Á.G. De La Torre, G. Álvarez-Pinazo, M.C. Martín-Sedeño, K. Schollbach, H. Pöllmann, M.A.G. Aranda, Active iron-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and hydration, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6855–6862. <https://doi.org/10.1021/es101785n>.
- [38] B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Renaudin, A. Wichser, D. Kulik, Synthesis and characterization of hydrogarnet  $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ , *Cem. Concr. Res.* 59 (2014) 96–111. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.001>.
- [39] M. Fukuhara, S. Goto, K. Asaga, M. Daimon, R. Kondo, Mechanisms and kinetics of C4AF hydration with gypsum, *Cem. Concr. Res.* 11 (1981) 407–414. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(81\)90112-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(81)90112-5).
- [40] G. Álvarez-Pinazo, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, Á.G. De la Torre, Hydration of belite-ye’elinite-ferrite cements with different calcium sulfate sources, *Adv. Cem. Res.* 28 (2016) 529–543. <https://doi.org/10.1680/jadcr.16.00030>.
- [41] D. Jansen, A. Spies, J. Neubauer, D. Ectors, F. Goetz-Neunhoeffer, Studies on the early hydration of two modifications of ye’elinite with gypsum, *Cem. Concr. Res.* 91 (2017) 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.11.009>.
- [42] F. Winnefeld, S. Barlag, Influence of calcium sulfate and calcium hydroxide on the hydration of calcium sulfoaluminate clinker, *ZKG Int.* 12 (2009) 42–53. [https://www.researchgate.net/publication/279756262\\_Influence\\_of\\_calcium\\_sulfate\\_and\\_calcium\\_hydroxide\\_on\\_the\\_hydration\\_of\\_calcium\\_sulfoaluminate\\_clinker\\_Einfluss\\_von\\_Calciumsulfat\\_und\\_Calciumhydroxid\\_auf\\_die\\_Hydratation\\_von\\_Calciumsulfoaluminat-Klinke](https://www.researchgate.net/publication/279756262_Influence_of_calcium_sulfate_and_calcium_hydroxide_on_the_hydration_of_calcium_sulfoaluminate_clinker_Einfluss_von_Calciumsulfat_und_Calciumhydroxid_auf_die_Hydratation_von_Calciumsulfoaluminat-Klinke).
- [43] I.A. Chen, M.C.G. Juenger, Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite



- cements with varied phase compositions, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 2568–2577. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5109-9>.
- [44] G. Azimi, V.G. Papangelakis, J.E. Dutrizac, Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions, *Fluid Phase Equilib.* 260 (2007) 300–315. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.07.069>.
- [45] S. Allevi, M. Marchi, F. Scotti, S. Bertini, C. Cosentino, Hydration of calcium sulfoaluminate clinker with additions of different calcium sulphate sources, *Mater. Struct. Constr.* 49 (2016) 453–466. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0510-5>.
- [46] C.W. Hargis, A. Telesca, P.J.M. Monteiro, Calcium sulfoaluminate (Ye’elimite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite, *Cem. Concr. Res.* 65 (2014) 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.004>.
- [47] L.U.D. Tambara, M. Cheriaf, J.C. Rocha, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Effect of alkalis content on calcium sulfoaluminate (CSA) cement hydration, *Cem. Concr. Res.* 128 (2020) 105953. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105953>.
- [48] S.N. Ghosh, P.B. Rao, A.K. Paul, K. Raina, The chemistry of dicalcium silicate mineral, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 1554–1566. <https://doi.org/10.1007/BF00569274>.
- [49] C.D. Lawrence, 9 - The Production of Low-Energy Cements, in: P.C. Hewlett (Ed.), *Lea’s Chem. Cem. Concr.* (Fourth Ed., Fourth Ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998: pp. 421–470. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-075066256-7/50021-7>.
- [50] Y. Shen, D. Yang, M. Zhang, J. Qian, Active sulfate-rich belite sulfoaluminate cement, *Adv. Cem. Res.* 29 (2017) 166–173. <https://doi.org/10.1680/jadcr.16.00112>.
- [51] D. Koumpouri, G.N. Angelopoulos, Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement, *Cem. Concr. Compos.* 68 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.12.009>.
- [52] G. Álvarez-Pinazo, A. Cuesta, M. García-Maté, I. Santacruz, E.R. Losilla, S.G. Sanfélix, F. Fauth, M.A.G. Aranda, A.G. De La Torre, In-situ early-age hydration study of sulfobelite cements by synchrotron powder diffraction, *Cem. Concr. Res.* 56 (2014) 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.10.009>.
- [53] A. Cuesta, A.G. De La Torre, E.R. Losilla, V.K. Peterson, P. Rejmak, A. Ayuela, C. Frontera, M.A.G. Aranda, Structure, atomistic simulations, and phase transition of stoichiometric yeelimite, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1680–1687. <https://doi.org/10.1021/cm400129z>.
- [54] M. Idrissi, A. Diouri, D. Damidot, J.M. Greneche, M.A. Talbi, M. Taibi, Characterisation of iron inclusion during the formation of calcium sulfoaluminate phase, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 1314–1319. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.009>.
- [55] O. Andac, F.P. Glasser, Polymorphism of calcium sulfoaluminate (Ca<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>16</sub>·SO<sub>3</sub>) and its solid solutions, *Adv. Cem. Res.* 6 (1994) 57–60. <https://doi.org/10.1680/adcr.1994.6.22.57>.
- [56] M. Idrissi, A. Diouri, M. Alami Talbi, O. Sassi, M. Taibi, D. Damidot, Hydration

- behavior of iron doped calcium sulfoaluminate phase at room temperature, MATEC Web Conf. 2 (2012) 01005. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20120201005>.
- [57] A. Cuesta, G. Álvarez-Pinazo, S.G. Sanfélix, I. Peral, M.A.G. Aranda, A.G. De La Torre, Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimite, *Cem. Concr. Res.* 63 (2014) 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.05.010>.
- [58] L.E. Burris, K.E. Kurtis, Influence of set retarding admixtures on calcium sulfoaluminate cement hydration and property development, *Cem. Concr. Res.* 104 (2018) 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.11.005>.
- [59] G. Velazco, J.M. Almanza, D.A. Cortés, J.C. Escobedo, J.I. Escalante-Garcia, Effect of citric acid and hemihydrate contents on the properties of a calcium sulphoaluminate based cement, *Mater. Construcción.* 64 (2014) e024. <https://doi.org/10.3989/mc.2014.04413>.
- [60] A.M. Cody, H. Lee, R.D. Cody, 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.* 34 (2004) 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.023>.
- [61] J.B. Champenois, M. Dhoury, C. Cau Dit Coumes, C. Mercier, B. Revel, P. Le Bescop, D. Damidot, Influence of sodium borate on the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement, *Cem. Concr. Res.* 70 (2015) 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.12.010>.
- [62] J.B. Champenois, C. Cau Dit Coumes, A. Poulesquen, P. Le Bescop, D. Damidot, Beneficial use of a cell coupling rheometry, conductimetry, and calorimetry to investigate the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement, *Rheol. Acta.* 52 (2013) 177–187. <https://doi.org/10.1007/s00397-013-0675-9>.
- [63] J.B. Champenois, A. Mesbah, C. Cau Dit Coumes, G. Renaudin, F. Leroux, C. Mercier, B. Revel, D. Damidot, Crystal structures of Boro-AFm and sBoro-AFt phases, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1362–1370. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.06.003>.
- [64] Y. Hu, W. Li, S. Ma, X. Shen, Influence of borax and citric acid on the hydration of calcium sulfoaluminate cement, *Chem. Pap.* 71 (2017) 1909–1919. <https://doi.org/10.1007/s11696-017-0185-9>.
- [65] G. Li, J. Zhang, Z. Song, C. Shi, A. Zhang, Improvement of workability and early strength of calcium sulphoaluminate cement at various temperature by chemical admixtures, *Constr. Build. Mater.* 160 (2018) 427–439. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.076>.
- [66] Russel, W; Saville, D.A.; Schowalter, Dispersion Forces, in: *Colloid. Dispersions*, Cambridge University Press, 1989: pp. 129–161. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-406550-5.50016-1>.
- [67] H.C. Hamaker, The London-van der Waals attraction between spherical particles, *Physica.* 4 (1937) 1058–1072. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80203-7).
- [68] R.J. Flatt, Dispersion forces in cement suspensions, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.08.019>.
- [69] G. Gelardi, R.J. Flatt, Working mechanisms of water reducers and superplasticizers,

- Elsevier Ltd, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00011-4>.
- [70] S. Asakura, F. Oosawa, On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1255–1256. <https://doi.org/10.1063/1.1740347>.
- [71] Y. Mao, M.E. Cates, H.N.W. Lekkerkerker, Depletion force in colloidal systems, *Phys. A Stat. Mech. Its Appl.* 222 (1995) 10–24. [https://doi.org/10.1016/0378-4371\(95\)00206-5](https://doi.org/10.1016/0378-4371(95)00206-5).
- [72] A. Yahia, S. Mantellato, R.J. Flatt, Concrete rheology: A basis for understanding chemical admixtures, Elsevier Ltd, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00007-2>.
- [73] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, C. Brumaud, The origins of thixotropy of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.004>.
- [74] N. Roussel, A. Lemaître, R.J. Flatt, P. Coussot, Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.026>.
- [75] R.J. Flatt, P. Bowen, Yodel: A yield stress model for suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1244–1256. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00888.x>.
- [76] R.J. Flatt, P. Bowen, Yield stress of multimodal powder suspensions: An extension of the YODEL (yield stress mODEL), *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1038–1044. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01595.x>.
- [77] A. Mujumdar, A.N. Beris, A.B. Metzner, Transient phenomena in thixotropic systems, *J. Nonnewton. Fluid Mech.* 102 (2002) 157–178. [https://doi.org/10.1016/S0377-0257\(01\)00176-8](https://doi.org/10.1016/S0377-0257(01)00176-8).
- [78] N. Roussel, Rheology of fresh concrete: From measurements to predictions of casting processes, *Mater. Struct. Constr.* 40 (2007) 1001–1012. <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9313-2>.
- [79] Y. Qian, S. Kawashima, Distinguishing dynamic and static yield stress of fresh cement mortars through thixotropy, *Cem. Concr. Compos.* 86 (2018) 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.11.019>.
- [80] A. Ponton, G. Ovarlez, Systèmes évolutifs, *Rhéologie.* 17 (2010) 8–35.
- [81] L. Zhang, F.P. Glasser, Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h, *Adv. Cem. Res.* 14 (2002) 141–155. <https://doi.org/10.1680/adcr.2002.14.4.141>.
- [82] R. Flatt, I. Schober, Superplasticizers and the rheology of concrete, Woodhead Publishing Limited, 2011. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-028-7.50007-8>.
- [83] R.J. Flatt, Y.F. Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1169–1176. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00534-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00534-8).
- [84] J. Plank, C. Hirsch, Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 537–542. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.007>.

- [85] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases, *J. Colloid Interface Sci.* 323 (2008) 301–312. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.052>.
- [86] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, Impact of particle size on interaction forces between ettringite and dispersing comb-polymers in various electrolyte solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 419 (2014) 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.041>.
- [87] M.Y.A. Mollah, W.J. Adams, R. Schennach, D.L. Cocke, A review of cement–superplasticizer interactions and their models, *Adv. Cem. Res.* 12 (2009) 153–161. <https://doi.org/10.1680/adcr.2000.12.4.153>.
- [88] S. Chatterji, M. Kawamura, Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 774–782. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90101-Z](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90101-Z).
- [89] Y. (IRCER) El Khessaimi, Synthesis and hydration of ye’elinite, Université de Limoges, 2019.
- [90] D. Marchon, S. Mantellato, A.B. Eberhardt, R.J. Flatt, Adsorption of chemical admixtures, Elsevier Ltd, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00010-2>.
- [91] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Go, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, 29 (2007) 251–262. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.006>.
- [92] Y. Zhang, X. Kong, Z.-B. Lu, Z. Lu, S. Hou, Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 67 (2015) 184–196. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.004>.
- [93] H. Tian, X. Kong, Y. Cui, Q. Wang, D. Wang, Effects of polycarboxylate superplasticizers on fluidity and early hydration in sulfoaluminate cement system, *Constr. Build. Mater.* 228 (2019) 116711. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116711>.
- [94] N. Sun, W. Chang, L. Wang, J. Zhang, M. Pei, Effects of the chemical structure of polycarboxy-ether superplasticizer on its performance in sulphoaluminate cement, *J. Dispers. Sci. Technol.* 32 (2011) 795–798. <https://doi.org/10.1080/01932691.2010.488132>.
- [95] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard, Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 431–439. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.11.011>.
- [96] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 375–383. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00503-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00503-2).
- [97] A. Tramaux, N. Azéma, Y. El Bitouri, G. David, C. Negrell, A. Poulesquen, J. Haas, S. Remond, Diphosphonated comb-like copolymers synthesis as suspensions

- dispersants and their resistance to ionic competition phenomenon, *Powder Technol.* 335 (2018) 334–343. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.04.049>.
- [98] J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F. v. Hössle, W. Seidl, Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement, *Cem. Concr. Res.* 40 (2010) 45–57. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.013>.
- [99] M. Bishop, A.R. Barron, Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lignosulfonate: Analytical and spectroscopic study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7042–7049. <https://doi.org/10.1021/ie060806t>.
- [100] H. Matsuyama, J.F. Young, Intercalation of Polymers in Calcium Silicate Hydrate: A New Synthetic Approach to Biocomposites?, *Chem. Mater.* 11 (1999) 16–19. <https://doi.org/10.1021/cm980549l>.
- [101] A. Colombo, M.R. Geiker, H. Justnes, R.A. Lauten, K. De Weerd, On the effect of calcium lignosulfonate on the rheology and setting time of cement paste, *Cem. Concr. Res.* 100 (2017) 435–444. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.009>.
- [102] M. Bishop, A.R. Barron, Cement Hydration Inhibition with Sucrose, Tartaric Acid, and Lignosulfate: Analytical and Spectroscopic Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7042–7049.
- [103] J. Hot, H. Bessaies-Bey, C. Brumaud, M. Duc, C. Castella, N. Roussel, Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 63 (2014) 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.04.005>.
- [104] E. Sakai, T. Kasuga, T. Sugiyama, K. Asaga, M. Daimon, Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 2049–2053. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.08.003>.
- [105] A. Kauppi, K.M. Andersson, L. Bergström, Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.008>.
- [106] W. Chang, H. Li, M. Wei, Z. Zhu, J. Zhang, M. Pei, Effects of polycarboxylic acid based superplasticiser on properties of sulphoaluminate cement, *Mater. Res. Innov.* 13 (2009) 7–10. <https://doi.org/10.1179/143307509X402101>.
- [107] W. Guo, N. Sun, J. Qin, J. Zhang, M. Pei, Y. Wang, S. Wang, Synthesis and properties of an amphoteric polycarboxylic acid-based superplasticizer used in sulfoaluminate cement, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) 283–290. <https://doi.org/10.1002/app.35565>.
- [108] B. Ma, M. Ma, X. Shen, X. Li, X. Wu, Compatibility between a polycarboxylate superplasticizer and the belite-rich sulfoaluminate cement: Setting time and the hydration properties, *Constr. Build. Mater.* 51 (2014) 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.028>.
- [109] H. Tan, Y. Guo, F. Zou, S. Jian, B. Ma, Z. Zhi, Effect of borax on rheology of calcium sulfoaluminate cement paste in the presence of polycarboxylate superplasticizer, *Constr. Build. Mater.* 139 (2017) 277–285.

- <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.005>.
- [110] G. Zhang, G. Li, Y. Li, Effects of superplasticizers and retarders on the fluidity and strength of sulphoaluminate cement, *Constr. Build. Mater.* 126 (2016) 44–54. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.019>.
- [111] D. Marchon, R.J. Flatt, Impact of chemical admixtures on cement hydration, in: P.-C. Aïtcin, R.J. Flatt (Eds.), *Sci. Technol. Concr. Admixtures*, Elsevier, 2016: pp. 279–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00012-6>.
- [112] M. Bishop, S.G. Bott, A.R. Barron, A new mechanism for cement hydration inhibition: Solid-state chemistry of calcium nitrilotris(methylene)triphosphonate, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3074–3088. <https://doi.org/10.1021/cm0302431>.
- [113] C. Shi, G. Zhang, T. He, Y. Li, Effects of superplasticizers on the stability and morphology of ettringite, *Constr. Build. Mater.* 112 (2016) 261–266. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.198>.
- [114] T. Danner, H. Justnes, M. Geiker, R.A. Lauten, Phase changes during the early hydration of Portland cement with Ca-lignosulfonates, *Cem. Concr. Res.* 69 (2015) 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.12.004>.
- [115] A. Colombo, M. Geiker, H. Justnes, R.A. Lauten, K. De Weerd, The effect of calcium lignosulfonate on ettringite formation in cement paste, *Cem. Concr. Res.* 107 (2018) 188–205. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.021>.
- [116] P. Stutzman, S. Leigh, Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction Reference Clinkers by Optical Diffraction, NIST Tech. Note 1441. (2002) 44.
- [117] K. Mori, R. Kiyonagi, M. Yonemura, K. Iwase, T. Sato, K. Itoh, M. Sugiyama, T. Kamiyama, T. Fukunaga, Charge states of Ca atoms in  $\beta$ -dicalcium silicate, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3286–3294. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.06.018>.
- [118] N.J. Calos, C.H.L. Kennard, A.K. Whittaker, R.L. Davis, Structure of calcium aluminate sulfate  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\text{S}$ , *J. Solid State Chem.* 119 (1995) 1–7. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(95\)80002-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(95)80002-7).
- [119] H. Saalfeld, W. Depmeier, Silicon-Free Compounds with Sodalite Structure, *Krist. Und Tech.* 7 (1972) 229–233. <https://doi.org/10.1002/crat.19720070125>.
- [120] G.J. Redhammer, G. Tippelt, G. Roth, G. Amthauer, Structural variations in the brownmillerite series  $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$ : Single-crystal X-ray diffraction at 25 °C and high-temperature X-ray powder diffraction ( $25\text{ °C} \leq T \leq 1000\text{ °C}$ ), *Am. Mineral.* 89 (2004) 405–420. <https://doi.org/10.2138/am-2004-2-322>.
- [121] M. Kimata, M. Shimizu, S. Saito, Refinement of the hightemperature crystal structure of gehlenite using a new radiative air-cooled heater, *Trans Am Crystallogr Assoc.* 27 (1991) 301–308.
- [122] S. Sasaki, C.T. Prewitt, J.D. Bass, W.A. Schulze, Orthorhombic perovskite  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CdTiO}_3$ : structure and space group, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 43 (1987) 1668–1674. <https://doi.org/10.1107/s0108270187090620>.
- [123] Á.G. De la Torre, M.-G. López-Olmo, C. Álvarez-Rua, S. García-Granda, M.A.G. Aranda, Structure and microstructure of gypsum and its relevance to Rietveld quantitative phase analyses, *Powder Diffr.* 19 (2004) 240–246.

<https://doi.org/10.1154/1.1725254>.

- [124] H. Weiss, M.F. Bräu, How much water does calcined gypsum contain?, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 3520–3524. <https://doi.org/10.1002/anie.200900726>.
- [125] R. Rinaldi, M. Sacerdoti, E. Passaglia, Strätlingite: crystal structure, chemistry, and a reexamination of its polytype vertumnite, *Eur. J. Mineral.* 2 (1990) 841–850. <https://doi.org/10.1127/ejm/2/6/0841>.
- [126] F. Goetz-Neunhoeffler, 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.* 21 (2006) 4–11. <https://doi.org/10.1154/1.2146207>.
- [127] R. Allman, Refinement of the hybrid layer structure  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^{+}\cdot[\frac{1}{2}\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{-}$ , *Neues Jahrb. Miner. Monatsh.* (1977) 136–144.
- [128] O. Ferro, E. Galli, G. Papp, S. Quartieri, S. Szakáll, G. Vezzalini, A new occurrence of katoite and re-examination of the hydrogrossular group, *Eur. J. Mineral.* 15 (2003) 419–426. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0419>.
- [129] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [130] B.H. O'Connor, M.D. Raven, Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures, *Powder Diffr.* 3 (1988) 2–6. <https://doi.org/10.1017/S0885715600013026>.
- [131] E. Prince, ed., *International Tables for Crystallography*, International Union of Crystallography, Chester, England, 2006. <https://doi.org/10.1107/97809553602060000103>.
- [132] A. Crumbie, G. Walenta, T. Füllmann, Where is the iron? Clinker microanalysis with XRD Rietveld, optical microscopy/point counting, Bogue and SEM-EDS techniques, *Cem. Concr. Res.* 36 (2006) 1542–1547. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.031>.
- [133] F. Bullerjahn, M. Ben Haha, C. Stabler, J. Skocek, M. Zajac, Hydration and performance evolution of belite–ye’elimite–ferrite cement, *Adv. Cem. Res.* 31 (2018) 1–14. <https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00110>.
- [134] M. García-Maté, I. Santacruz, Á.G. De La Torre, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, Rheological and hydration characterization of calcium sulfoaluminate cement pastes, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 684–691. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.008>.
- [135] D. Feys, R. Cepuritis, S. Jacobsen, K. Lesage, E. Secrieru, A. Yahia, Measuring Rheological Properties of Cement Pastes: Most common Techniques, Procedures and Challenges, *RILEM Tech. Lett.* 2 (2017) 129–135. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2017.43>.
- [136] K. Vance, A. Kumar, G. Sant, N. Neithalath, The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash, *Cem. Concr. Res.* 52 (2013) 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.007>.

- [137] T. Emoto, T.A. Bier, Rheological behavior as influenced by plasticizers and hydration kinetics, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 647–654. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.009>.
- [138] H. Li, D.K. Agrawal, J. Cheng, M.R. Silsbee, Microwave sintering of sulphoaluminate cement with utility wastes, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1257–1261. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00579-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00579-8).
- [139] L.G. Baquerizo, T. Matschei, K.L. Scrivener, M. Saeidpour, L. Wadsö, Hydration states of AFm cement phases, *Cem. Concr. Res.* 73 (2015) 143–157. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.011>.
- [140] L.G. Baquerizo, T. Matschei, K.L. Scrivener, M. Saeidpour, A. Thorell, L. Wadsö, Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates, *Cem. Concr. Res.* 65 (2014) 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.009>.
- [141] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, 2015. <https://doi.org/10.1201/b19074>.
- [142] G. Álvarez-Pinazo, I. Santacruz, L. León-Reina, M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre, Hydration Reactions and Mechanical Strength Developments of Iron-Rich Sulfoaluminates Eco-cements, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 16606–16614. <https://doi.org/10.1021/ie402484e>.
- [143] E. Pustovgar, R.K. Mishra, M. Palacios, J.B. d’Espinoze de Lacaille, T. Matschei, A.S. Andreev, H. Heinz, R. Verel, R.J. Flatt, Influence of aluminates on the hydration kinetics of tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.* 100 (2017) 245–262. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.06.006>.
- [144] F. Winnefeld, B. Lothenbach, Phase equilibria in the system  $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4\text{-Ca}_2\text{SiO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  referring to the hydration of calcium sulfoaluminate cements, *RILEM Tech. Lett.* 1 (2016) 10–16.
- [145] E. L’Hôpital, B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik, K. Scrivener, Incorporation of aluminium in calcium-silicate-hydrates, *Cem. Concr. Res.* 75 (2015) 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.007>.
- [146] J.D. Gargulak, S.E. Lebo, Commercial use of lignin-based materials, *ACS Symp. Ser.* 742 (1999) 304–320. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0742.ch015>.
- [147] C. Autier, *Délivré par l’ Université de Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc Préparée au sein de l’ école doctorale Sciences chimiques Et de l’ unité de recherche du Centre des Matériaux des Mines d’ Alès Spécialité : Chimie et Physicochimie des Ma*, Ecole des Mines d’Alès, 2013.
- [148] D. Marchon, P. Juilland, E. Gallucci, L. Frunz, R.J. Flatt, Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tri-calcium silicate reactivity: Toward molecular design, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 817–841. <https://doi.org/10.1111/jace.14695>.
- [149] F. Perche, Y.F. Houst, P. Bowen, H. Hofmann, Adsorption of lignosulfonates and polycarboxylates depletion and electroacoustic methods, in: *7th Int. Conf. Superplast. Other Chem. Admixtures Concr. Suppl. Pap.*, 2003: pp. 1–15.
- [150] X. Yuan, W. Chen, M. Yang, Effect of superplasticizers on the early age hydration of sulfoaluminate cement, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 29 (2014) 757–



762. <https://doi.org/10.1007/s11595-014-0992-6>.

- [151] Q. Sun, J. Li, J. Wang, Effect of borate concentration on solidification of radioactive wastes by different cements, *Nucl. Eng. Des.* 241 (2011) 4341–4345. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.08.040>.
- [152] J.D. Zea-Garcia, S.G. Sanfelix, O. Vallcorba, M.A.G. Aranda, I. Santacruz, A.G. De La Torre, Hydration Activation of Alite-Belite-Ye’elimite Cements by Doping with Boron, *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2020). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05975>.



## Résumé

Les enjeux climatiques actuels ont donné lieu à l'émergence de ciments bas carbone, notamment les ciments sulfoalumineux bélitiques (CSAB). Ces ciments sont récents et la littérature est limitée à leur sujet. Ainsi, peu d'études en présence d'adjuvants ont été publiées, alors que ces derniers sont des composants clés du béton. En effet, la maîtrise de l'état frais des bétons est tributaire de leur utilisation, que ce soient des plastifiants (ou super-plastifiants) permettant de maîtriser l'ouvrabilité sans ajout d'eau, ou des modulateurs de temps de prise tels que les retardateurs. L'objectif de ce travail est donc de mieux comprendre l'hydratation de ces ciments, seuls et en présence d'adjuvants, depuis les premières minutes d'hydratation et jusqu'à 6 mois. Les anhydres (clinkers et anhydrite) ont d'abord été caractérisés, puis un dosage optimal en anhydrite a été défini pour chacun des trois clinkers. L'hydratation des ciments ainsi élaborés a été étudiée à court terme (microcalorimétrie isotherme, DRX, ICP) puis à long terme (DRX), où l'assemblage de phase a été relié aux résistances mécaniques. Celles-ci sont dépendantes de la nature des produits d'hydratation de la bélite. L'effet de différents adjuvants (un polycarboxylate PC, un lignosulfonate LS et le borax B) sur l'hydratation et les propriétés rhéologiques a été étudiée. Ils fluidifient la pâte en modifiant son organisation méso-structurale ainsi que la précipitation d'ettringite ; l'hydratation et l'organisation sont étroitement liées. L'efficacité du LS et du B dépendent de la nature du ciment : un dosage plus important est nécessaire pour ceux dont la réactivité est plus rapide. De plus, il existe un dosage limite à partir duquel leur effet passe d'accélérateur à retardateur.

**Mots clés :** Ciments sulfoalumineux bélitiques (CSAB), polycarboxylate, lignosulfonate, borax, hydratation, fluidification

## Abstract

The current climate issues gave rise to the emergence of low carbon cements, in particular belite calcium sulfoaluminate cements (CSAB). These cements are quite recent and the literature is limited; only a few studies have been published on CSAB in the presence of admixtures, even though these are key components of modern concrete. Indeed, concrete fresh state mainly depends on their use, for example plasticizers (or superplasticizers) allow the control of workability without the addition of extra-water, or setting regulators such as retarders. Therefore, the purpose of this thesis work is to give a better understanding of their hydration, without and with admixtures, and from the first minutes to 6 months of hydration. Anhydrous materials (clinkers and anhydrite) were first characterized, then an optimum anhydrite content was determined for each of the three clinkers. The resulting cements were studied at short term (isotherm microcalorimetry, XRD, ICP), then at longer ages (XRD), when the phase assemblage was correlated to the compressive strength. Those mainly depend on belite hydration products. The effect of different admixtures (a polycarboxylate PC, a lignosulfonate LS and borax B) on the hydration and rheological properties of CSAB cements was studied. They fluidize cement pastes thanks to both mesostructural rearrangement and modification of ettringite precipitation, which are closely related parameters. LS and B efficiency depends on the cement nature, dosage must be increased for those which reactivity is quicker. Moreover, there is a dosage from which their effect changes from accelerating to retarding the hydration.

**Keywords:** Belite sulfoaluminate cements (CSAB), polycarboxylate, lignosulfonate, borax, hydration, fluidization