



HAL
open science

Structure et réactivité des ferrites de calcium industriels (brownmillerite) et de leurs hydrates, vis-à-vis des solutions aqueuses sulfatées

Alexis Meriot

► To cite this version:

Alexis Meriot. Structure et réactivité des ferrites de calcium industriels (brownmillerite) et de leurs hydrates, vis-à-vis des solutions aqueuses sulfatées. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut Polytechnique de Paris, 2022. Français. NNT : 2022IPPAX129 . tel-04106651

HAL Id: tel-04106651

<https://theses.hal.science/tel-04106651>

Submitted on 25 May 2023

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.

Structure et réactivité des ferrites de calcium industriels (brownmillerite) et de leurs hydrates, vis-à-vis des solutions aqueuses sulfatées

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris
préparée à l'École Polytechnique

École doctorale n°626 : Ecole Doctorale de l'Institut Polytechnique de
Paris (ED IP Paris)

Spécialité de doctorat : Physique de la matière condensée

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 5 décembre 2022, par

Alexis Mériot

Composition du Jury :

Jean Baptiste d'Espinose de Lacaillerie Professeur, ESPCI (SIMM)	Président du jury
Gwenn Le Saoût Professeur, IMT Mines d'Ales (LMGC)	Rapporteur
Guillaume Renaudin Professeur, SIGMA Clermont (ICCF)	Rapporteur
Céline Cau Dit Coumes Ingénieure-chercheur HDR, CEA Marcoule (LCBC)	Examinatrice
Murielle Rivenet Professeure, ENSCL (UCCS)	Examinatrice
Frédéric Dunstetter Ingénieur-chercheur CEA, Docteur d'État, École Polytechnique (LSI)	Directeur de thèse
Laurent Izoret Directeur Produits : Normalisation et Recherche, SFIC	Encadrant
Marie-Noëlle de Noirfontaine Chargée de recherche, CNRS, École Polytechnique (LSI)	Encadrante

Structure et réactivité des ferrites de calcium industriels (brownmillerite) et de leurs hydrates, vis-à-vis des solutions aqueuses sulfatées

Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Paris préparée à l'École Polytechnique

École doctorale n°626 : Ecole Doctorale de l'Institut Polytechnique de Paris (ED IP Paris)

Spécialité de doctorat : Physique de la matière condensée

Thèse présentée et soutenue à Palaiseau, le 5 décembre 2022, par

Alexis Mériot

Composition du Jury :

Jean Baptiste d'Espinose de Lacaillerie Professeur, ESPCI (SIMM)	Président du jury
Gwenn Le Saoût Professeur, IMT Mines d'Ales (LMGC)	Rapporteur
Guillaume Renaudin Professeur, SIGMA Clermont (ICCF)	Rapporteur
Céline Cau Dit Coumes Ingénieure-chercheur HDR, CEA Marcoule (LCBC)	Examinatrice
Murielle Rivenet Professeure, ENSCL (UCCS)	Examinatrice
Frédéric Dunstetter Ingénieur-chercheur CEA, Docteur d'État, École Polytechnique (LSI)	Directeur de thèse
Laurent Izoret Directeur Produits : Normalisation et Recherche, SFIC	Encadrant
Marie-Noëlle de Noirfontaine Chargée de recherche, CNRS, École Polytechnique (LSI)	Encadrante

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Solides Irradiés (CEA-CNRS-Ecole polytechnique) en collaboration avec l'Institut Carnot de Bourgogne, grâce à un financement CIFRE du Syndicat Français de l'Industrie Cimentière. Je suis très reconnaissant envers Madame Michèle Raynaud de m'avoir accueilli au sein du LSI.

Je tiens à remercier Monsieur Gwenn Le Saoût et Monsieur Guillaume Renaudin pour avoir accepté de rapporter mon travail, ainsi que Madame Murielle Rivenet et Madame Céline Cau Dit Coumes pour avoir accepté d'être membres du jury. Je souhaiterais aussi remercier Monsieur Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes pensées vont ensuite à Monsieur Frédéric Dunstetter, mon directeur de thèse, dont la confiance qu'il m'a accordée pendant ces trois années me touche énormément. J'ai eu la chance et l'honneur d'être son doctorant et de pouvoir apprendre de son expertise, tant sur le plan scientifique qu'humain. Je le remercie pour sa disponibilité et pour les discussions que nous avons eues ensemble, qui furent un vrai plaisir.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Laurent Izoret, mon encadrant industriel du SFIC, pour sa disponibilité et son implication dans ce travail de thèse. Je le remercie de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette thèse, de m'avoir soutenu et fait confiance. Ses conseils toujours très avisés ont permis à ce travail d'être ce qu'il est aujourd'hui.

Je remercie très chaleureusement Madame Marie-Noëlle de Noirfontaine, pour son immense engagement dans la thèse et son encadrement au quotidien. Sa très grande gentillesse et sa disponibilité font que j'ai bénéficié du meilleur encadrement qu'il soit. De plus, j'ai aussi bénéficié de ses grandes connaissances scientifiques, tant sur les ciments que sur la diffraction, dont j'ai beaucoup appris.

Je tiens à remercier vivement Madame Sandrine Gauffinet, de l'Université de Bourgogne pour son encadrement et ses explications claires sur les phénomènes d'hydratation, qui eux, sont loin d'être simples. Je la remercie de m'avoir fait confiance en mettant à ma disposition l'environnement scientifique remarquable qu'est l'ICB.

Je souhaite exprimer mes remerciements les plus sincères à Madame Mireille Courtial. Je la remercie énormément de m'avoir fait comprendre le ciment en tant que matériau, ses enjeux et son emploi. Je la remercie aussi pour le temps qu'elle m'a consacré et pour ses connaissances des anciens articles qui, grâce à elle, ne se perdront pas.

Je tiens aussi à adresser un remerciement particulier à Madame Sandrine Tusseau-Nenez, responsable de la plateforme DIFFRAX, pour ses conseils avisés tout au long de la thèse et les discussions très intéressantes sur la magnifique technique qu'est la diffraction des rayons X.

Au sein du LSI, je remercie Madame Marie-Claude Clochard et Madame Ozlem Oral pour m'avoir ouvert les portes de leur laboratoire de chimie et de m'avoir initié au MEB.

Un grand merci aussi à l'équipe d'administration, Madame Élodie Dubois et Madame Marylène Raclot.

Je remercie les post-doctorants, doctorants et stagiaires du LSI et d'ailleurs, Théodore, Su, Chureh, Romuald, Natalia, Lili, Marie, Paula, Pavel, Jihanne, Marius, Raja, Swarnava, Charlotte, Julia qui ont su apporter de la vie dans le bureau des thésards à travers des moments de bonne humeur.

Je remercie tous les chercheurs et membres du Laboratoire des Solides Irradiés pour les riches discussions que nous avons pu avoir.

A l'ICB, je remercie très sincèrement Madame Karen Alloncle, qui m'a fourni une aide considérable dans la réalisation de l'étude de la réactivité. Ses connaissances et sa gestion du laboratoire ont permis l'aboutissement de ce travail dans les meilleures conditions.

Je remercie aussi chaleureusement Monsieur Yannick Demeusy et les autres stagiaires et thésards de l'ICB, pour leur aide, leurs conseils et leur bonne humeur, sans oublier Madame Agnès Birot sans qui aucun de mes voyages n'aurait été possible.

Je pense aussi à remercier les chercheurs et ingénieurs des groupes Vicat, Lafarge, Eqiom et Calcia pour leur aide lors des essais croisés et lors des points d'avancement industriels. Ces réunions m'ont beaucoup apporté et ont guidé la thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour le soutien industriel dont j'ai bénéficié de leur part.

Je suis très reconnaissant envers tous les collaborateurs des associations cimentières qui m'ont très chaleureusement accueilli pendant les premiers mois de la thèse.

Je souhaite également remercier sincèrement Monsieur Sébastien Diliberto, de l'institut Jean Lamour pour les mesures et les ajustements des spectres Mössbauer.

Merci à la plateforme CAMPARIS, Monsieur Michel Fialin et Monsieur Nicolas Rividi, pour les mesures de microsonde de Castaing.

Merci aussi à Monsieur Alexandre Tanguy du LMS à l'école polytechnique pour son aide pour les observations au microscope optique.

Bien qu'aucun des résultats de spectroscopie Raman n'apparaisse dans cette thèse, je remercie chaleureusement Monsieur Enrique Garcia-Caurel, l'équipe de la ligne SMIS à Soleil et les ingénieurs de Horiba pour m'avoir accueilli et m'avoir initié à cette technique.

Un très grand merci à ma famille et mes amis qui, de Mayotte à la Bretagne, m'ont toujours soutenu, qu'il pleuve, qu'il vente, ou qu'il fasse beau.

Mes derniers remerciements vont à Prensensim, pour ses encouragements et son soutien indéfectible, je t'en suis éternellement reconnaissant.

Table des matières

Remerciements	5
Introduction	19
Chapitre 1 – Etat de l’art	5
1 Introduction	7
2 Notations usuelles	7
3 Ciment Portland.....	7
3.1 Définition	7
3.2 Phases principales	8
3.3 Fabrication	9
3.4 Modules.....	12
3.5 Formules de Bogue	13
3.6 Surface spécifique	14
3.7 Hydratation du ciment Portland	15
3.8 La question des sulfates : l’attaque sulfatique externe.....	17
3.9 Ciments résistants aux sulfates	18
4 Brownmillerite	20
4.1 Structure	20
4.2 Solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$	22
4.3 Ferrite industriel.....	28
4.4 Hydratation du ferrite.....	30
5 Conclusion.....	42
Chapitre 2 – Méthodes expérimentales	45
Introduction	47
1 Préparation des échantillons.....	47
2 Dissolutions sélectives	47
1.1 Dissolution des phases silicatées	47
2.2 Dissolution à l’acide nitrique	52
2.3 Dissolution des aluminates – KOSH.....	52
2.4 Dissolution des sulfates et du C_3A	53
3 Protocole de synthèse des ferrites	53

4	Conductimétrie	54
5	ICP-OES.....	55
6	Spectroscopie de fluorescence X.....	56
6.1	Principe de la méthode.....	56
6.2	Conditions expérimentales.....	58
7	Diffraction des rayons X	58
7.1	Principe de la méthode.....	58
7.2	Méthode de Rietveld.....	60
7.3	Conditions expérimentales.....	62
8	Microscopies	64
8.1	Microscopie optique.....	64
8.2	MEB.....	65
8.3	Microsonde de Castaing.....	66
9	Spectroscopie Mössbauer.....	67
10	BET	69
11	Granulométrie laser	70
12	Conclusion.....	71
Chapitre 3 – Cristalochimie du ferrite		73
Introduction		75
1	Analyse des clinkers.....	76
1.1	Composition chimique et minéralogique	76
1.2	Comparaison aux formules de Bogue, avec C ₃ A et sans C ₃ A	80
1.3	Dissolution KOSH	81
2	Extraction du ferrite	85
2.1	Dissolution SAM	85
2.2	Dissolution à l'acide acétique	89
2.3	Dissolution à l'acide nitrique	91
3	Cristalochimie du ferrite industriel	92
3.1	Diffraction des rayons X.....	92
3.2	Microsonde de Castaing.....	95
3.3	Spectroscopie Mössbauer des ferrites industriels	100
4	Ferrite de synthèse.....	103
4.1	Ferrites sans impuretés.....	103

4.2	Ferrites avec impuretés	109
4.3	Différences entre ferrites synthétiques et industriels	110
5	Conclusion.....	111
Chapitre 4 – Réactivité du ferrite de calcium.....		113
Introduction		115
1	Réactivité sans sulfates.....	115
1.1	Réactivité des ferrites en eau pure	115
1.2	Réactivité en solution saturée de chaux	125
1.3	Solution solide de katoite.....	129
2	Réactivité en présence de sulfates	133
2.1	Réactivité en solution saturée de gypse	133
2.2	Réactivité en solution saturée de gypse et de chaux	137
2.3	Solution solide d'ettringite.....	139
3	Quelques tests de durabilité.....	142
3.1	Première série de mesures.....	142
3.2	Seconde série de mesures.....	148
4	Conclusion.....	151
Conclusion générale et perspectives.....		153
Références		159
Annexe A – Données structurales des phases.....		167
Annexe B – Structures		169
Brownmillerite		169
Katoite		172
Ettringite.....		174
Monosulfoaluminate de calcium		177
Hemicarboaluminate de calcium		180
Monocarboaluminate de calcium		182

Liste des figures

Figure 1 Coupole du Panthéon de Rome.....	1
Figure 2 Béton détérioré par attaque sulfatique	2
Figure 3 Cliché MEB d'un clinker Portland (de Noirfontaine 2002).....	9
Figure 4 Evolution des phases au cours du traitement thermique des matières premières (©SFIC).....	11
Figure 5 Proportion massique de phase liquide en fonction de la température et de la composition à 1338°C (traits pleins) et à 1400°C (tirets) dans le système CaO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	12
Figure 6 A : Nanoparticules de C-S-H observées par microscope à force atomique; B: Portlandite et ettringite (Gauche [Nonat, 2004] – droite [Stutzman, 2001]).....	16
Figure 7 Résistance à la compression des composants du ciment en fonction du temps [Bogue, 1934].....	16
Figure 8 Effet de l'attaque sulfatique externe (échelle macroscopique).....	17
Figure 9 Schéma de la fabrication et de l'hydratation du ciment Portland.....	19
Figure 10 Structure cristalline de la brownmillerite d'après Colville et Geller [Colville, 1971] ...	21
Figure 11 Diffractogramme simulé de la brownmillerite de Colville (Cu K α_1)	21
Figure 12 Diagramme de phase CaO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ en masse. Lignes rouges : solutions solides. [Sorrentino, 2021]	23
Figure 13 Alignement des chaînes de tétraèdres en fonction du groupe d'espace (VESTA)...	24
Figure 14 (A) Evolution du volume de la maille en fonction de la proportion d'aluminium ; (B) Occupation de l'aluminium en fonction de x [Redhammer, 2004]	25
Figure 15 Réflexion 020 pour différents ferrites.....	26
Figure 16 Facteurs de diffusion cohérents des ions Fe ³⁺ , Si ⁴⁺ , Al ³⁺ et Mg ²⁺	29
Figure 17 Courbes de solubilité de C ₃ AH ₆ , C ₄ AH ₁₉ et C ₂ AH ₈ à pH = 12 et 25°C.....	32
Figure 18 Courbes de solubilités de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium à 25°C et à pH = 12	34
Figure 19 Hydratation du ferrite en fonction du type de solution.....	35
Figure 20 Diagramme quaternaire C ₃ AH ₆ – C ₃ AS ₃ – C ₃ FH ₆ – C ₃ FS ₃ [Pertlik, 2003]	36
Figure 21 (A) Structure de la katoite représentée sous Vesta ; (B) Cristaux de katoite obtenus après hydratation du C ₄ AF pendant 7 jours	37
Figure 22 Canaux de l'ettringite [Taylor, 1997]	37
Figure 23 (A) Structure de l'ettringite représentée sous Vesta; (B) Ettringite observée au MEB ..	38

Figure 24 Structure du monosulfoaluminate de calcium représentée sous Vesta.....	38
Figure 25 Structure de l'hemicarboaluminate de calcium représentée sous Vesta.....	39
Figure 26 Structure du monocarboaluminate de calcium représentée sous Vesta.....	40
Figure 27 Montage de filtration lors du protocole SAM.....	51
Figure 28 Montage de mesure de conductivité	54
Figure 29 ICP – OES 5110 Agilent Technologies	56
Figure 30 Schéma du processus de fluorescence X	57
Figure 31 Dispositif expérimental.....	58
Figure 32 Montage d'un diffractomètre de poudre en géométrie Bragg Brentano (montage θ/θ)..	63
Figure 33 Orientation des grains lors d'un remplissage classique et par l'arrière	64
Figure 34 « Dimensions spatiales des différentes zones d'émissions électroniques et électromagnétiques ». [Ruste, 2009]	66
Figure 35 Microsonde de Castaing « SX Five » (CAMECA).....	67
Figure 36 Spectres Mössbauer en fonction des interactions quadripolaire et magnétique [Eymery, 1994].....	69
Figure 37 Isotherme d'adsorption du diazote sur le clinker B.....	70
Figure 38 Sections polies des quatre clinkers	78
Figure 39 Diffractogrammes des clinkers (a : alite, b : bélite, f : ferrite).....	79
Figure 40 Diffractogrammes des insolubles KOSH (a : alite, b : bélite, f : ferrite, p : périclase) ..	82
Figure 41 Pic caractéristique 607 du polymorphe M3 de l'alite.....	83
Figure 42 Diagramme de Maki (% massique)	84
Figure 43 Volume de maille de l'alite après dissolution KOSH.....	84
Figure 44 Diffractogrammes des insolubles SAM (f : ferrite; q : quartz; p : périclase)	85
Figure 45 Diffractogrammes du clinker et de l'insoluble SAM du clinker A (a : alite, b : bélite, f : ferrite, h : hémihydrate, s : syngénite)	88
Figure 46 (A) Diffractogrammes du clinker et des insolubles SAM et AcA du clinker A ; (B) Diffractogrammes des insolubles SAM et AcA du clinker D (a : alite, b : bélite, f : ferrite, h : hémihydrate, s : syngénite, c : C ₃ A cubique, o : C ₃ A orthorhombique, k : arcanite).....	90
Figure 47 Diffractogrammes des quatre insoluble AcA (f : ferrite, q : quartz, p : périclase)...	90
Figure 48 Diffractogramme de l'insoluble D obtenu par le protocole à l'acide nitrique (noir – au-dessus) et SAM (rouge – en dessous) (f : ferrite, q : quartz, h : héli-hydrate, c : C ₃ A, a _c : arcanite, a _p : aphtitalite).....	91

Figure 49 Ajustement du diffractogramme de l'insoluble AcA du clinker A : Diagramme observé, calculé et la différence	92
Figure 50 (A) Volume de maille de la brownmillerite pour les quatre clinkers (A, B, C et D) et les insolubles SAM. (B) Rapport atomique Al_{eq}/Fe obtenu à partir des ajustements Rietveld et des mesures de microsonde.	95
Figure 51 Facteurs de diffusion cohérents des ions Fe^{3+} , Si^{4+} , Al^{3+} et Mg^{2+} en fonction de $\sin\theta/\lambda$...	96
Figure 52 Facteurs de diffusion cohérents des ions Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} et des Al_{eq} des insolubles en fonction de $\sin\theta/\lambda$	98
Figure 53 Solutions solide du ferrite ou des ferrites issues de ciments SR (cette étude et la littérature).	98
Figure 54 Spectres Mössbauer des insolubles SAM à 15 K	100
Figure 55 Spectres Mössbauer des insolubles SAM à 300 K	102
Figure 56 Diffractogrammes des ferrites de synthèse	104
Figure 57 Synthèses de cette étude et de Redhammer : volumes de maille en fonction de x	105
Figure 58 Spectres Mössbauer des ferrites de synthèse à 4 K	107
Figure 59 Evolution des paramètres hyperfins en fonction du rapport Al/Fe	108
Figure 60 Diffractogramme de l'insoluble C synthétique (a : alite; p : périclase; cx : chaux) .	109
Figure 61 Courbe granulométrique du ferrite synthétique Al/Fe = 0,7	110
Figure 62 Courbe granulométrique de l'insoluble SAM B.....	111
Figure 63 Diffractogramme de l'insoluble A AcA hydraté 7 jours en eau pure. c_a : carbonates, k : katoite.....	116
Figure 64 Diffractogramme de l'insoluble A AcA hydraté 7 jours en eau pure. Fe-Mc : Monocarboferrate, Al-Mc : Monocarboaluminate, Mc^* : Monocarboaluminate avec stœchiométrie en eau différente, k : katoite.	116
Figure 65 Evolution de la conductivité du ferrite synthétique (A) et de l'insoluble AcA (B) en eau pure, E/C = 400 à 25°C.....	118
Figure 66 Évolution de la pente à l'origine de la conductivité (évaluée sur la première heure) en fonction du rapport Al/Fe pour les ferrites synthétiques	119
Figure 67 Diffractogrammes des synthèses hydratées 7 jours en eau pure. (f : ferrite, k : katoite, c_a : carbonates)	119
Figure 68 Evolution des concentrations de calcium et d'aluminium en fonction du temps pour les insolubles SAM (A)&(B) et AcA (C)&(D), E/C = 3000 à 25°C par ICP. Les encarts des courbes (A) et (C) montrent les remontées brutales et temporaires de concentration au temps court discutées dans le corps du texte.	124

Figure 69 Evolution de la conductivité du ferrite synthétique (A) et de insoluble AcA (B) en solution saturée de chaux, E/C = 400 à 25°C	126
Figure 70 Diffractogrammes des ferrites hydratées 7 jours en solution saturée de chaux. (f : ferrite, k : katoite, ca : carbonates)	127
Figure 71 Proportion de fer incorporée dans la katoite, calculée par la formule de Taylor, en fonction du rapport Al/Fe de l'anhydre.	130
Figure 72 Signature de l'amorphe FH ₃ dans le diffractogramme du ferrite de rapport Al/Fe = 1 hydraté en eau pure pendant 7 jours, E/C = 400 à 25°C	131
Figure 73 Proportion de fer dans la katoite déterminée à l'aide de la formule de Taylor (carré) et de l'ajustement Rietveld (rond) pour la katoite obtenue en solution saturée de chaux	131
Figure 74 Diffractogrammes des ferrites hydratées 7 jours en solution saturée de gypse. (f : ferrite, e : ettringite).....	134
Figure 75 Analyse quantitative des ferrites par DRX après 7 jours en solution saturée de gypse, E/C = 400 à 25°C	135
Figure 76 Evolution de la conductivité des ferrites synthétiques (A) et insolubles AcA (B) en solution saturée de gypse, E/C = 400 à 25°C	136
Figure 77 Evolution de la conductivité des ferrites synthétiques (A) et insolubles AcA (B) en solution saturée de gypse et de chaux, E/C = 400 à 25°C	137
Figure 78 Analyse quantitative des ferrites par DRX après 7 jours en solution saturée de gypse et de chaux, E/C = 400 à 25°C.	138
Figure 79 Loi de Vegard empirique déterminée à partir des valeurs de Möschner.....	140
Figure 80 Proportion de fer dans l'ettringite estimée à partir de la loi de Vegard empirique	141
Figure 81 Signature de l'amorphe dans le diffractogramme du ferrite Al/Fe = 0,9 hydraté en solution saturée de gypse.....	142
Figure 82 Montage utilisé pour les mesures de durabilité en milieu sulfatique.....	144
Figure 83 Eprouvettes avant l'essai de durabilité	145
Figure 84 Eprouvettes après 90 jours dans la solution sulfatée	146
Figure 85 Proportion de fer dans l'ettringite avant et après l'immersion, ou x est l'incorporation du fer	147
Figure 86 Images MEB en électrons secondaires de l'ettringite de l'éprouvette Al/Fe = 0,5 avant (A) et après (B).....	148
Figure 87 Eprouvette D après 28 jours en solution sulfatée	150
Figure 88 Structure de la brownmillerite	169
Figure 89 Structure de la katoite	172
Figure 90 Structure de l'ettringite.....	174

Figure 91 Structure du monosulfoaluminate de calcium	177
Figure 92 Structure de l'hemicarboaluminate (demi-maille suivant c)	180
Figure 93 Structure du monocarboaluminate de calcium.....	182

Liste des tableaux

Tableau 1 Notation abrégée des oxydes	7
Tableau 2 Correspondance des noms des composés avec la solution solide.....	22
Tableau 3 Contributions octaédriques et tétraédriques au facteur de structure pour différents ferrites.....	27
Tableau 4 Constantes de solubilité des hydrates du diagramme chaux-alumine-eau.....	32
Tableau 5 Constantes de solubilité des hydrates du diagramme chaux-alumine-eau-sulfate...	34
Tableau 6 Principaux protocoles SAM (MeOH : méthanol).....	49
Tableau 7 Protocole de dissolution des silicates à l'éthanol	52
Tableau 8 Techniques utilisées	71
Tableau 9 Composition chimique des clinkers industriels	77
Tableau 10 Composition minéralogique (% massique) des quatre clinkers, obtenue par la méthode de Rietveld.....	79
Tableau 11 Composition minéralogique (% massique) des quatre clinkers, obtenue par la méthode de Rietveld et les formules de Bogue. La notation « C ₄ AF » est laissée délibérément car elle correspond aux formules de Bogue.	81
Tableau 12 Analyse quantitative par méthode de Rietveld avant (clinker) et après dissolution (KOSH).	83
Tableau 13 Composition chimique des clinkers, insolubles SAM et AcA, déterminée par SFX ..	86
Tableau 14 Composition minéralogique (% massique) des clinkers et des insolubles SAM et AcA, obtenue par la méthode de Rietveld.....	87
Tableau 15 Efficacité (% massique) du protocole SAM et AcA	89
Tableau 16 Paramètres de la brownmillerite obtenus à partir des ajustements Rietveld : paramètres de maille, rapport Al/Fe, taille de cristallite Lvol-IB, le pourcentage de micro contraintes ϵ_0 ainsi que les facteurs d'accords (Rwp et R-Bragg). L'écart type calculé par Topas est entre parenthèses.....	94
Tableau 17 Formule structurale moyenne obtenue à partir des mesures de microsonde avec des insolubles SAM, comparée à celle obtenue par DRX. *nombre de pointés pour chaque clinker. (Écart type entre parenthèses)	97
Tableau 18 Ajustement des populations des sites par DRX à partir des valeurs de microsonde ...	99
Tableau 19 Paramètres hyperfins des insolubles SAM à 15 K.....	101
Tableau 20 Paramètres hyperfins des insolubles SAM à 300 K.....	102

Tableau 21 Résultats des ajustements Rietveld des ferrites de synthèse.....	105
Tableau 22 Comparaison de deux modèles structuraux pour l'ajustement d'un diagramme de ferrite.	106
Tableau 23 Paramètres hyperfins et occupations des sites ajustées par DRX.....	108
Tableau 24 Phases identifiées par DRX et concentrations en calcium et aluminium après 7 jours en eau pure, E/C = 400 à 25°C (XXX : phase principale, X : phase présente).....	120
Tableau 25 Phases identifiées par DRX, concentrations en calcium et aluminium après 16h en eau pure et indices de saturation. (XXX : phase principale, X : phase présente).....	121
Tableau 26 : Phases identifiées par DRX et concentrations en calcium et aluminium après 7 jours en solution saturée de chaux, E/C = 400 à 25°C. (XXX : phase principale, X : phase présente)	128
Tableau 27 Phases identifiées par DRX et concentrations en calcium et aluminium après 16h en solution saturée de chaux (XXX : phase principale ; phases présentes : XX en grande quantité, X : en plus faible proportion)	129
Tableau 28 : Formules structurales des katoites issues de l'hydratation des ferrites industriels..	133
Tableau 29 Concentrations en calcium, aluminium et soufre, mesurées par ICP, après 7 jours dans une solution saturée en gypse, E/C = 400 à 25°C	135
Tableau 30 Concentrations en calcium, aluminium et soufre, mesurées par ICP, après 7 jours en solution saturée de gypse et de chaux, E/C = 400 à 25°C	138
Tableau 31 Tableau d'avancement de l'hydratation du ferrite en monosulfoaluminate.....	143
Tableau 32 Analyse semi-quantitative des éprouvettes avant immersion	145
Tableau 33 Analyse semi-quantitative par DRX des éprouvettes après 90j d'immersion	146
Tableau 34 Concentrations dans la solution en calcium, aluminium et soufre après 90j.....	147
Tableau 35 Analyse semi-quantitative par DRX des éprouvettes du second protocole avant et après immersion	150
Tableau 36 Dosage des solutions.....	150
Tableau 37 Paramètres caractéristiques des ferrites dans différents milieux réactionnels.....	151
Tableau 38 Structures utilisées pour les ajustements : numéros PDF et ICSD, le PDF entre parenthèses correspond aux données expérimentales.	167
Tableau 39 Paramètres structuraux de la brownmillerite	169
Tableau 40 Liste des réflexions de la brownmillerite d'après la PDF 01-071-0667	170
Tableau 41 Paramètres structuraux de la katoite	172
Tableau 42 Liste des réflexions de la katoite d'après la PDF 00-024-0217.....	173
Tableau 43 Paramètres structuraux de l'ettringite	174

Tableau 44	Liste des réflexions de l'ettringite d'après la PDF 00-041-1451.....	175
Tableau 45	Paramètres structuraux du monosulfoaluminate de calcium	177
Tableau 46	Liste des réflexions du monosulfoaluminate de calcium d'après la PDF 01-083-1289..	178
Tableau 47	Paramètres structuraux de l'hemicarboaluminate de calcium	180
Tableau 48	Liste des réflexions de l'hemicarboaluminate de calcium d'après la PDF 00-041-0221 .	181
Tableau 49	Paramètres structuraux du monocarboaluminate de calcium	182
Tableau 50	Liste des réflexions du monocarboaluminate de calcium d'après la PDF 00-041-0219 .	183

Introduction

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau finement broyé qui réagit avec l'eau pour former une pâte durcissant avec le temps, y compris sous l'eau. C'est un matériau appelé « semi-fini » car il n'est pas employé seul. Mélangé à du sable et de l'eau, il forme du mortier, employé dans la maçonnerie comme colle pour briques et carrelages. Le béton est un mélange de mortier et de granulats centimétriques, utilisé comme matériau de construction.

Les premiers liants hydrauliques à base de chaux furent employés dès l'antiquité par diverses civilisations (romaine, grecque, gauloises etc.). L'ouvrage d'art d'époque le plus impressionnant nous parvenant est la coupole du Panthéon de Rome réalisée en béton Figure 1.



Figure 1 Coupole du Panthéon de Rome

Le ciment moderne est né avec Louis Vicat au XIX^e siècle, qui découvrit les principes de composition du cru de cimenterie pour obtenir, par cuisson à température modérée d'un mélange dosé de calcaire et d'argile un produit minéral qui, finement broyé, réagissait avec l'eau pour faire prise et durcir sous l'eau (principe hydraulique). Vicat, à l'aide de son approche expérimentale que l'on peut qualifier de raisonnée (analyse chimique des constituants, essais de combinaisons, cuisson et vérification de la performance) avait compris qu'il existait un rapport non quelconque entre la chaux (CaO) apportée par le calcaire et la silice (SiO₂) apportée par l'argile qui déterminait, grâce à une cuisson adéquate, la production d'un matériau qui faisait prise une fois gâché avec l'eau et qui durcissait sous l'eau. Le ciment artificiel était découvert (1817) et, en quelque sorte, libérait l'homme de la recherche hasardeuse des pierres à ciments. Le travail de Vicat ne s'arrêta pas à cette découverte et s'intéressa à la stabilité des ciments vis-à-vis de l'eau de mer et des eaux sulfatées [Vicat, 1856].

Ce ciment est composé essentiellement quatre phases cristallines : deux silicates de calcium, l'alite (Ca₃SiO₅ – C₃S) et la bélite (Ca₂SiO₄ – C₂S), et deux aluminates de calcium, l'aluminate tricalcique (Ca₃Al₂O₆ – C₃A) et le ferrite de calcium ou brownmillerite (Ca₂Al_xFe_{2-x}O₅ – C₄A_xF_{2-x}).

Aujourd'hui, le ciment est le matériau le plus consommé sur terre après l'eau. La production mondiale annuelle est de l'ordre de 4,1 milliards de tonnes, dont plus de la moitié est produite par la Chine. La production nationale de ciment représente elle plus de 16 000 milliers de tonnes en 2020. Le ciment Portland CEM I représente environ 20% de la production.

Ce travail de thèse s'inscrit dans la recherche continue d'amélioration de la durabilité du ciment en milieu agressif, et plus précisément, de la résistance à l'attaque sulfatique externe. A terme, ces recherches constitueront une base sur laquelle pourront être définies de nouvelles normes sur la durabilité du ciment.

La résistance aux sulfates des ciments fut depuis le début de l'histoire des ciments un problème important [Vicat, 1856]. Les sulfates sont à l'origine de gonflements entraînant une fissuration du matériau et éventuellement une perte de cohésion des mortiers et bétons par désagrégation du solide initial. Leur présence dans de nombreux environnements marins ou sols gypseux, pose la question de la stabilité dimensionnelle des ciments dans ces environnements qualifiés d'agressifs (Figure 2). Les recherches ont montré le rôle important des aluminates de calcium et plus précisément celui de l'aluminate tricalcique dans la chute de la résistance aux sulfates [Carlson, 1931], les cimentiers cherchent donc à limiter sa concentration pour augmenter la résistance aux sulfates des ciments. Cela a mené à la relation de Sadran : $C_3A + 0,27C_3S$ doit être inférieur à 23,5% massique [Campus, 1970], gage de la résistance du ciment aux sulfates. Cependant, le respect de la relation de Sadran n'est pas nécessairement suffisant et des mauvaises performances des ciments contenant peu, voire pas de C_3A sont observées. Le C_3S joue aussi un rôle très important lors de l'attaque sulfatique : des ciments sans C_3A mais qui contiennent une concentration élevée en C_3S sont plus sensibles aux sulfates que des ciments avec une faible concentration en C_3S [Gonzalez, 1997]. Ce constat est lié à la déstabilisation de la Portlandite issue de l'hydratation des silicates (alites et bélite), par la solution sulfatique. Les seuls ciments complètement résistants aux sulfates sont des ciments ayant des proportions de C_3A et de ferrite faibles. Mais la réactivité du ferrite face aux sulfates n'a que très rarement été considérée du fait de ses caractéristiques microstructurales qui en font un objet d'étude particulièrement difficile. La présence d'aluminium dans le ferrite suppose une réactivité face aux sulfates, ce qui en fait un suspect potentiel pour expliquer les contre-performances des ciments bas C_3A .



Figure 2 Béton détérioré par attaque sulfatique

L'hypothèse centrale de cette thèse est qu'il existerait une valeur pivot du rapport Al^{3+}/Fe^{3+} au-dessous de laquelle le ferrite ne présente plus de réactivité face aux sulfates et au-dessus de laquelle la réactivité cesserait d'être négligeable. Dès lors, les modifications des structures cristallines pourraient constituer un marqueur et être explicatives d'une réactivité intrinsèque.

Cependant, l'étude des cristaux de ferrite industriel est délicate principalement car ces cristaux sont de taille micrométrique et sont intimement intriqués avec le C_3A . Cette propriété rend difficile l'étude de la composition chimique du ferrite par microsonde électronique. De plus, le clinker est un matériau multiphasé, ce qui rend l'étude par diffraction des rayons X plus complexe du fait du chevauchement des pics de diffraction.

Pour résoudre ces difficultés, nous avons adopté la dissolution sélective des phases silicatées, stratégie utilisée par Schwartz en 1971 [Schwartz, 1971] dans son étude de 66 clinkers Portland produits en France. Dans cette approche, les phases silicatées des clinkers ont été dissoutes par dissolution sélective par un mélange d'acide salicylique et de méthanol (méthode SAM [Stutzman, 2016]). Cette technique permet de récupérer principalement la phase interstitielle du clinker (C_3A + ferrite), toutefois, des phases non silicatées sont aussi présentes telles que le périclase (MgO) et des sulfates alcalins. Cependant, le C_3A et les sulfates présents dans l'insoluble SAM nuisent énormément à l'interprétation des résultats de l'étude de réactivité. En complément du protocole SAM, un deuxième protocole de dissolution employant de l'acide acétique, spécifique à cette étude, a donc été mis en œuvre afin de dissoudre le C_3A et les sulfates alcalins.

L'étude s'est portée sur quatre clinkers de ciments résistants aux sulfates, deux clinkers sans C_3A et deux clinkers possédant moins de 3 % en masse de C_3A . Il est primordial de travailler à partir de matériaux réels afin de comprendre au mieux les mécanismes d'hydratation. De plus, le ferrite industriel est particulier de par ses impuretés et sa microstructure qui résultent des conditions de cuisson du clinker. En parallèle des ferrites industriels, nous avons synthétisé des ferrites en laboratoire, avec des rapports Al/Fe allant de 0 à 2. Ces ferrites nous servent d'étalons dans l'étude de la cristallographie et de la réactivité.

Afin de répondre à cette hypothèse, nous avons principalement utilisé la diffraction des rayons X qui permet d'étudier la structure cristalline et l'occupation des sites cationiques. L'étude de la formule structurale du ferrite a été réalisée par microsonde de Castaing, permettant ainsi une grande précision des résultats. Des expériences complémentaires ont aussi été réalisées pour étudier les états nucléaires hyperfins du fer et son occupation par spectroscopie Mössbauer.

Le suivi de l'hydratation du ferrite a été étudié par conductimétrie des solutions aqueuses et par spectroscopie à plasma à couplage inductif. Pour finir, des expériences de durabilité du ferrite en milieu sulfatique ont été réalisées.

Le premier chapitre est consacré à la revue bibliographique sur le ciment. Les notions importantes pour la compréhension du sujet, de sa fabrication à son hydratation, y sont décrites. Un point particulier sera effectué sur la question de l'attaque sulfatique. Le ferrite, sa structure, sa solution solide, sa composition dans les ciments et son hydratation y sont précisément décrits.

Le second chapitre présente les différentes méthodes de caractérisations employées pour l'étude des ciments et des ferrites. Le principe de chaque méthode y est détaillé. Leur complémentarité permet d'étudier tous les aspects de la cristallographie du ferrite. Une attention particulière est portée aux méthodes de dissolution sélectives.

Le chapitre suivant détaille très précisément la cristallographie des ciments étudiés et de leurs ferrites associés. Les effets des protocoles de dissolution sélective sur le ferrite sont présentés. En parallèle, la cristallographie précise du ferrite est étudiée à travers plusieurs synthèses de la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$. On y présente aussi les différences entre le ferrite synthétique (synthétisé en laboratoire) et industriel.

Le dernier chapitre de la thèse se concentre sur la réactivité du ferrite dans différents milieux. L'étude de réactivité a été réalisée sur les ferrites industriels et les ferrites synthétiques, en milieu non sulfatique et sulfatique, en faisant varier la quantité d'hydroxyde de calcium disponible. La chimie des hydrates formés a bénéficié d'une grande attention et plus particulièrement vis-à-vis de l'incorporation du fer. Pour finir, plusieurs expériences de durabilité ont été réalisées en milieu sulfatique sur des mini-éprouvettes de ferrite afin d'étudier la formation d'ettringite gonflante.

Chapitre 1 – Etat de l’art

1 Introduction

Ce premier chapitre bibliographique a pour but de définir les concepts utiles à la compréhension du manuscrit.

Cette étude portant sur la cristallographie et la réactivité du ferrite de calcium issu de ciments Portland résistants aux sulfates, il est primordial dans un premier temps de faire un rappel des connaissances sur le ciment Portland, de sa fabrication à son hydratation. Un point sera fait sur l'importance de la résistance aux sulfates et les mécanismes qui entrent en compte.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée au ferrite de calcium, qui fait l'objet principal de ce travail. La structure du ferrite et sa solution solide seront longuement détaillées. La réactivité du ferrite et les différentes réactions d'hydratation possibles seront décrites. Les hydrates qui en résultent seront aussi décrits et plus particulièrement la place du fer lors de l'hydratation du ferrite.

2 Notations usuelles

La chimie des ciments utilise beaucoup la notation abrégée des oxydes, dont les principaux oxydes sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1 Notation abrégée des oxydes

Notation abrégée	C	S	H	A	F	S̄
Oxyde	CaO	SiO ₂	H ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃

3 Ciment Portland

3.1 Définition

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau pulvérulent qui réagit chimiquement avec l'eau pour former une pâte homogène qui fait prise et durcit, y compris sous l'eau. Les ciments sont composés à partir de la combinaison de neuf constituants dont le clinker, véritable « principe actif » qui présente la propriété de réactivité à l'eau. Les autres constituants sont soit quasi-inertes (calcaire), soit pouzzolaniques (pouzzolanes naturelles, calcinée ou pas, les cendres volantes silico-alumineuses par exemple), soit des matériaux à hydraulicité latente

(laitiers de haut fourneau et cendres volantes calciques). On distingue les constituants principaux, présents entre 6 et 100% massiques et les constituants secondaires, présents entre 0 et 5% en masse. Enfin, les constituants secondaires ne peuvent être que des composés minéraux autres que le clinker et déjà présents dans le procédé cimentier.

Sur cette base, il existe aujourd'hui six classes de ciments définies par les normes NF EN 197-1 2012 [AFNOR, 2012] et NF EN 197-5 2021 [AFNOR, 2021]. On appelle ciment Portland CEM I un ciment composé de 95 à 100% en masse de clinker Portland, les pourcentages restants étant complétés par des constituants secondaires, le plus souvent calcaires ou des fines de cuisson. Enfin, ajouté à des granulats (sable et gravier), le ciment forme du béton.

3.2 Phases principales

Le clinker Portland est composé de quatre phases cristallines principales.

Elles sont :

- Alite : Silicate tricalcique de formule modèle Ca_3SiO_2
- Bélite : Silicate bicalcique de formule modèle Ca_2SiO_4
- Aluminate tricalcique de formule modèle $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$
- Ferrite de calcium ou brownmillerite de formule modèle $\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}$

Les formules chimiques écrites ci-dessus sont des formules modèles et ne prennent pas en compte les impuretés, ni les variations de stœchiométrie observées dans les clinkers industriels, notamment pour le ferrite de calcium (voir paragraphe 4.2). Il existe aussi des phases mineures présentes dans le clinker, qui dépendent de la nature des matières premières mais aussi des conditions de cuisson. On trouve notamment de la chaux CaO qui n'a pas réagi, appelée chaux libre. Les autres phases mineures que l'on peut trouver fréquemment sont le périclase (MgO) dont on minimise la concentration dans les matières crues, l'arcanite (K_2SO_4) et l'aphtitalite ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$).

La composition minéralogique massique typique d'un clinker Portland actuel est : alite 60-70 % ; Bélite 20-25 % ; aluminate tricalcique 5-12 % ; ferrite 8-15 % ; CaO 0-3 %. Elle peut varier en fonction des réglages cible du clinker que l'on souhaite obtenir.

Dans la description de la composition minéralogique du clinker, on distingue les phases minéralogiques réelles, identifiées par diffraction des rayons X et que l'on désigne par leurs noms de phase (alite, bélite ferrite, ...), des phases potentielles calculées par les formules de Bogue [Bogue, 1929] et que l'on désigne par les notations cimentières C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF (voir 2.5). On appelle « silicates » le C_3S et le C_2S et « aluminates » le C_3A et le ferrite. Cette somme d'aluminates est aussi appelée « célite » pour représenter la phase liquide, par référence à l'alite et à la bélite.

La microstructure du clinker est caractérisée par la présence de gros cristaux de silicates (10 – 30 μm) enrobés dans une phase interstitielle constituée de cristaux micrométriques de C_3A et de ferrite entremêlés. On distingue les cristaux d'alite de forme polyédrique des cristaux de bélite de forme arrondie (Figure 3).

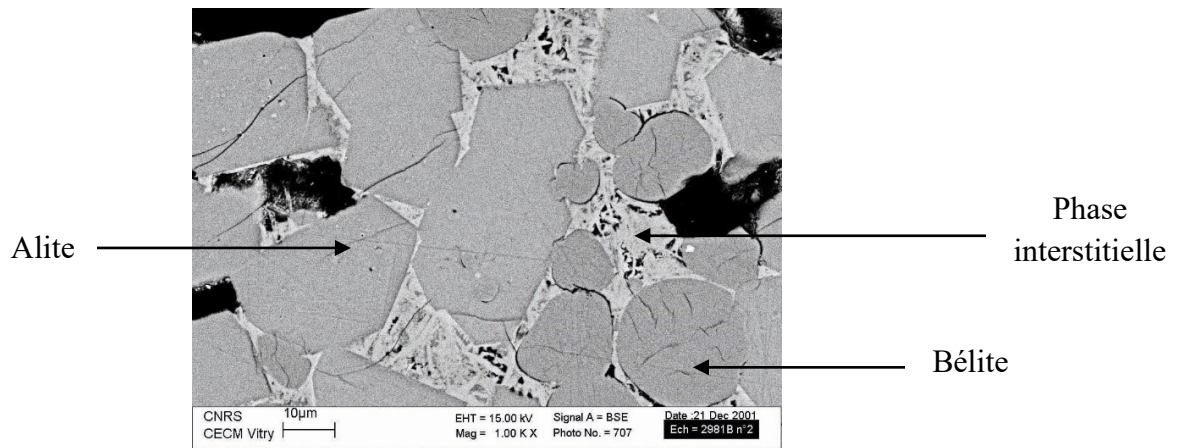


Figure 3 Cliché MEB d'un clinker Portland (de Noirfontaine 2002)

3.3 Fabrication

La fabrication du ciment se fait en trois étapes majeures :

- Extraction, composition du cru, homogénéisation et broyage,
- Cuisson du cru et production du clinker,
- Fabrication du ciment.

La première étape de fabrication consiste en l'extraction et l'homogénéisation d'un mélange de calcaire, roche composée majoritairement de calcite (CaCO_3), et d'argile, roche composée majoritairement d'aluminosilicates hydratés. Le calcaire et l'argile sont les deux roches qui constituent majoritairement « le cru » du ciment, c'est-à-dire les matières premières avant la cuisson. On y incorpore des « ajouts », qui peuvent être des sous-produits de l'industrie de l'acier (cendres de pyrite grillée) qui sont une des sources de fer dans les clinkers (Harrison 2019) et/ou des sous-produits de l'industrie de l'aluminium (bauxite). Un cru « idéal » est composé de 80% en masse de calcaire et 20% en masse d'argile. Ce mélange de roches et des ajouts est alors broyé finement et souvent désigné « farine » ou « farine crue ».

Aujourd'hui, la majorité des cimenteries françaises fonctionnent par le procédé dit « en voie sèche » qui permet de traiter la matière sous forme de suspension aéraulique, sans passer par un mélange avec l'eau. Ce procédé permet une économie d'énergie importante car les anciennes méthodes en voie humide ou semi-humide utilisaient l'eau comme vecteur de transport de la farine. Le four était alors utilisé pour déshydrater le cru ce qui était très consommateur d'énergie thermique pour l'évaporation de l'eau.

Le cru homogénéisé est envoyé dans une tour de préchauffage où il est chauffé jusqu'à 950°C par le flux d'air de combustion à contre-courant du flux de matière. Cette étape intermédiaire permet d'enlever l'eau de constitution des argiles et d'amorcer la cuisson par décarbonatation du calcaire. C'est ce qu'on appelle le pré-chauffage ou préparation du cru.

La deuxième étape est la cuisson proprement dite du cru pour obtenir du clinker. Après la tour de préchauffage, le cru arrive dans un four rotatif incliné où règne un gradient de température allant de 950 à 1450°C dont le schéma est représenté Figure 4. L'inclinaison du four (2 à 4°), combinée à sa rotation fait avancer le cru à l'intérieur vers la source de chaleur. Le cru subit ainsi une augmentation continue de la température au cours du temps.

A l'entrée du four, les premières réactions chimiques commencent : la chaux vive, issue de la décarbonatation du CaCO_3 (équation 1) commence à réagir avec la silice issue de la déshydroxylation des argiles et il commence à y avoir formation de silicate bicalcique Ca_2SiO_4 (équation 2) dès 950°C. Les équations s'écrivent :



Vers 1275°C, la combinaison des oxydes d'aluminium et de fer forme un eutectique qui commence à fondre pour former ce qu'on appelle la phase liquide. Cette phase liquide est indispensable car elle va permettre un meilleur transfert des ions et ainsi la formation de silicate tricalcique C_3S par ajout d'une molécule de CaO au C_2S selon l'équation 3. C'est ce que l'on appelle la clinkerisation. En théorie, si le cru est bien réglé, c'est-à-dire si la constitution du cru correspond à la stœchiométrie et si les conditions de cuisson sont correctes (température et conditions redox), toute la chaux libre CaO du mélange devrait être transformée en C_2S et C_3S . Dans les conditions opérationnelles, il reste toujours une quantité résiduelle de CaO qui, lorsqu'elle est de l'ordre de 1 à 2%, est prise comme un marqueur de bonne qualité de cuisson.



Le mélange est ensuite trempé par soufflage d'air extérieur. Contrairement aux silicates de calcium dont la synthèse se fait par voie solide, les aluminates de calcium sont formés par la trempe de la phase liquide du clinker. La composition massique typique de la phase liquide est : CaO (55%), Al_2O_3 (20%), Fe_2O_3 (20%) SiO_2 (5%) et dépend du rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ du cru [Taylor, 1997]. On retrouve aussi dans la phase liquide les alcalins K_2O et Na_2O et une partie du MgO . La proportion massique de la phase liquide est d'environ 20% dans le four et varie en fonction de la température et des proportions des oxydes de fer et d'aluminium (voir à la Figure 5) [Banda, 1978].

On appelle clinker la matière brute après la trempe. A la sortie du four, le clinker est sous forme de nodules très durs de taille centimétrique. La troisième étape consiste, dans le cas du ciment CEM I, à broyer ces nodules et à ajouter les constituants secondaires, le plus souvent des sulfates de calcium (anhydrite, hémihydrate et gypse) qui servent de régulateurs de prise. La poudre ainsi obtenue est appelée ciment.

Le ciment étant un liant hydraulique, réagissant très fortement avec l'eau, il faut donc le stocker et le conditionner de manière étanche.

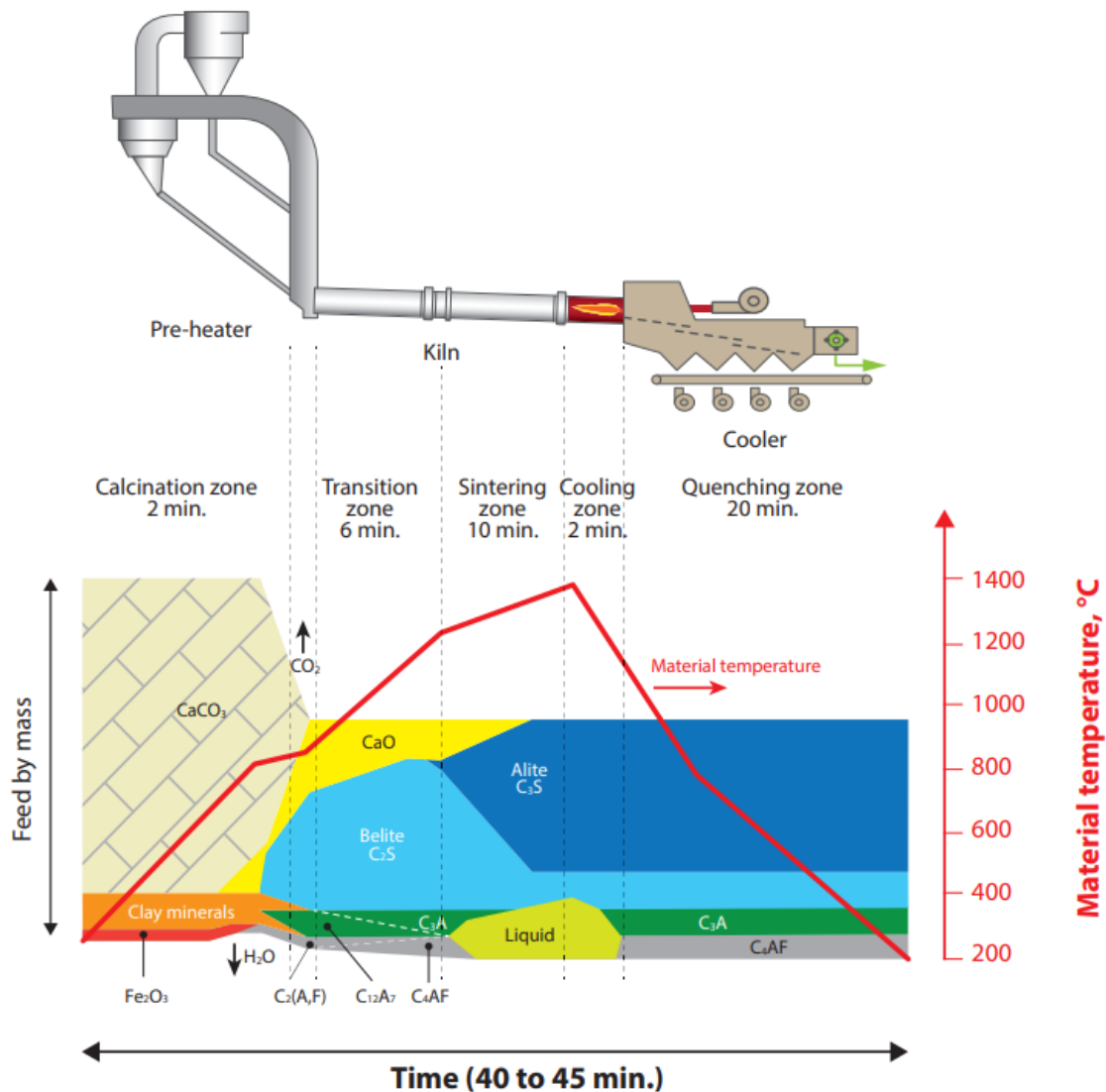


Figure 4 Evolution des phases au cours du traitement thermique des matières premières (©SFIC)

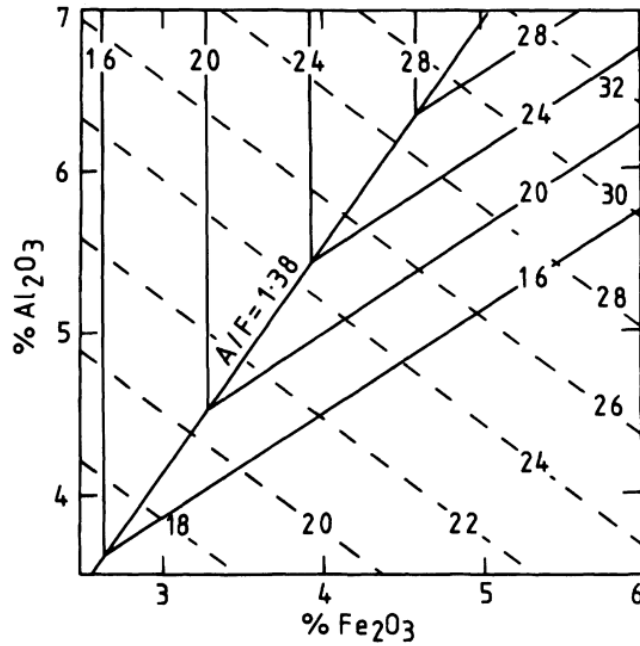


Figure 5 Proportion massique de phase liquide en fonction de la température et de la composition à 1338°C (traits pleins) et à 1400°C (tirets) dans le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

[Taylor, 1997] extrait de [Banda, 1978]

3.4 Modules

Il existe de nombreux modules dans la chimie du ciment destinés à définir la composition d'un mélange. Ils servent principalement à piloter le four pour obtenir la composition du clinker cible. Ils sont tous exprimés en rapports massiques d'oxydes.

3.4.1 Module aluminoferrique – A/F :

Le module A/F représente le quotient de la masse de Al_2O_3 par la masse de Fe_2O_3 dans le clinker (équation 4). Ce module est très utilisé par les cimentiers, notamment pour prévoir les proportions massiques de C_3A et de ferrite via les équations de Bogue (voir 3.5) ainsi que d'estimer la proportion de phase liquide. Il n'y a pas formation de C_3A lorsque ce module est inférieur à 0,64. Pour le ciment Portland courant, le module est compris entre 1,5 et 3.

$$\frac{A}{F} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (4)$$

3.4.2 Module de saturation en chaux – LSF (Lime Saturation Factor) :

Ce module gouverne le rapport alite/bélite et permet de prédire la proportion de chaux libre après la clinkérisation (équation 5). Les valeurs typiques de ce module sont centrées autour de 1.

$$\text{LSF} = \frac{\text{CaO}}{2,8 \times \text{SiO}_2 + 1,181 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (5)$$

3.4.3 Module silicique – MS :

Le module silicique permet de prévoir la proportion de silicates de calcium par rapport aux aluminates (équation 6). Plus le module est élevé, plus la proportion de silicate sera importante. Cependant, la réduction de la phase liquide induit une cuisson plus difficile du clinker. Pour les ciments Portland courants, le module silicique est compris entre 2 et 3.

$$\text{MS} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (6)$$

3.5 Formules de Bogue

Les formules de Bogue sont des outils développés par Bogue (Bogue 1929) pour permettre de prédire les proportions massiques des minéraux principaux d'un clinker à partir d'une analyse quantitative des oxydes. Il s'agit d'une approche de type composition potentielle qui repose sur deux hypothèses fondamentales : la présence des 4 oxydes principaux (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et CaO) constitutifs en proportions stœchiométriques et des conditions de cuisson à l'équilibre thermodynamique. Ces conditions étant posées, le calcul des phases se fait à partir des données de l'analyse chimique en considérant l'ordre d'apparition des phases et leur stœchiométrie supposée exacte.

Depuis leur mise au point, de nombreuses améliorations, ont été apportées, pour prendre en compte le rôle de la magnésie (MgO) ou encore celui du soufre (SO_3). D'autres variantes sont spécifiques à des domaines de compositions, par exemple pour les ciments sans C_3A ou les ciments blancs.

Les formules de Bogue les plus communes et applicables à des ciments Portland courants sont [Lea, 2019] (équations 7 à 10) :

$$C_3S = 4,071(\text{CaO totale} - \text{CaO libre}) - 7,6024\text{SiO}_2 - 6,7187\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,4297\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,852\text{SO}_3 \quad (7)$$

$$C_2S = 2,867\text{SiO}_2 - 0,7544C_3S \quad (8)$$

$$C_3A = 2,6504\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,6920\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (9)$$

$$C_4AF = 3,0432\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (10)$$

Ces formules ne considèrent que les quatre minéraux principaux du clinker et ne reposent que sur les oxydes principaux, elles ne sont donc pas précises mais fournissent une bonne approximation. Les valeurs des coefficients proviennent des solutions des équations linéaires qui relient les formules structurales réelles des minéraux aux proportions massiques d'oxydes [Taylor, 1997].

Cas des ciments sans C_3A :

Les formules précédentes ne s'appliquent pas aux ciments sans C_3A . En effet, le calcul de la proportion de C_3A avec les formules précédentes donnerait une proportion négative. La norme ASTM C150-07 [ASTM, 2007] fournit des formules de Bogue modifiées pour les clinkers avec un module A/F inférieur à 0,64, c'est-à-dire sans C_3A (équations 11 à 14) :

$$C_3S = 4,071\text{CaO} - 7,60\text{SiO}_2 - 4,479\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,859\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,852\text{SO}_3 - 5,188\text{CO}_2 \quad (11)$$

$$C_2S = 2,867\text{SiO}_2 - 0,7544C_3S \quad (12)$$

$$C_3A = 0 \quad (13)$$

$$\text{ss}(C_4AF + C_2F) = (2,100\text{Al}_2\text{O}_3) + (1,702\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (14)$$

3.6 Surface spécifique

La surface spécifique correspond à la surface efficace d'un échantillon pulvérulent par unité de masse. Elle s'exprime en cm^2/g .

En technologie des ciments, elle exprime la finesse du broyage du ciment. En effet, une surface spécifique élevée sera synonyme d'une taille de grain très petite. La surface spécifique d'un ciment Portland « courant » est de $3500 \text{ cm}^2/\text{g}$. La valeur de la surface spécifique n'est pas normée dans la norme EN NF 197-1 [AFNOR, 2012] pour les ciments courants, mais cela peut être le cas pour des ciments spéciaux, notamment les ciments pour cimentation des puits de

forage pétrolier (Oilwell), selon l'ISO 10426-1:2009(E) [International Standard Organization, 2009].

La maîtrise de la surface spécifique permet de maîtriser la réactivité. En effet, une surface spécifique élevée signifie que la surface de contact eau/ciment est plus importante et que donc le ciment sera plus sensible à l'hydratation.

3.7 Hydratation du ciment Portland

Le but de ce paragraphe est d'introduire les principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment Portland afin de comprendre la problématique du ciment en milieu sulfatique.

Pour rappel, le ciment anhydre est composé de trois familles de minéraux, les silicates de calcium (alite et bélite), les aluminates de calcium (C_3A et ferrite) et les sulfates de calcium (gypse, hémihydrate et anhydrite).

Les silicates de calcium vont se dissoudre pour précipiter principalement sous la forme de deux hydrates : la portlandite (CH) et les C-S-H. Le terme générique C-S-H ($CaO - SiO_2 - H_2O$) correspond à une famille de composés dont la stœchiométrie variable est définie par le rapport Ca/Si. A l'échelle nanométrique, les C-S-H sont composés d'un réseau de nanoparticules denses (Figure 6 A), ils sont donc à tort souvent décrits comme des gels car ils apparaissent difficilement en diffraction des rayons X [Nonat, 2004]. La cohésion de ce réseau est due aux interactions diélectriques entre les particules et va apporter la principale composante mécanique du ciment [Jönsson, 2004]. La portlandite précipite sous forme de cristaux hexagonaux plats, représentés Figure 6 B. Environ 70% de l'alite réagit à 28 jours et la totalité a réagi à 1 an. La bélite est moins réactive : environ 30% ont réagi à 28 jours et 90% à 1 an.

Les aluminates réagissent en présence de sulfate de calcium pour former de l'ettringite de formule $C_6A\bar{S}_3H_{32}$, qui à l'épuisement des sulfates réagit avec les aluminates restant pour former du monosulfoaluminate de calcium de formule $C_4A\bar{S}H_{12}$. Les cristaux d'ettringite se présentent sous forme d'aiguilles très fines alors que les cristaux de monosulfoaluminate de calcium forment des plaquettes hexagonales similaires à celles de la portlandite. L'ettringite appartient à la famille des AFt (Aluminium Fer tri-substitué) et le monosulfoaluminate de calcium à la famille des AFm (Aluminium Fer monosubstitué).

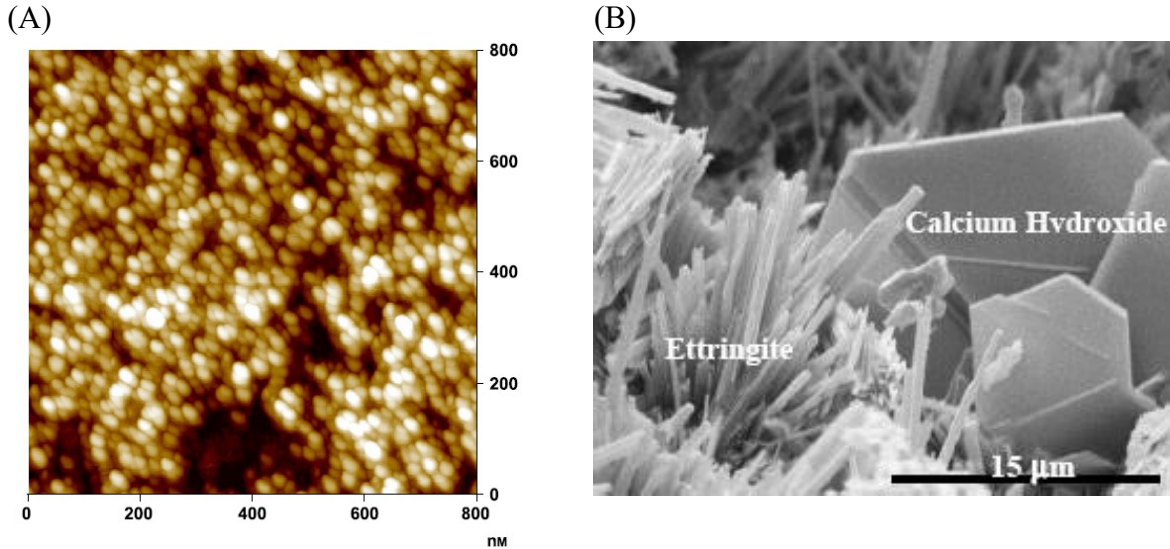


Figure 6 A : Nanoparticules de C-S-H observées par microscope à force atomique; B: Portlandite et ettringite (Gauche [Nonat, 2004] – droite [Stutzman, 2001])

Le ciment hydraté est composé en volume d'environ 50% de C-S-H, de 15% de portlandite, de 5% d'AFt, de 10% d'AFm de 5% d'anhydre et de 15% de pores.

Ce sont les silicates qui apportent la grande partie de la résistance mécanique du ciment grâce à la formation des C-S-H. La contribution mécanique des aluminates est très faible [Bogue, 1934]. La Figure 7 représente la résistance à la compression de chacune des phases du ciment en fonction du temps.

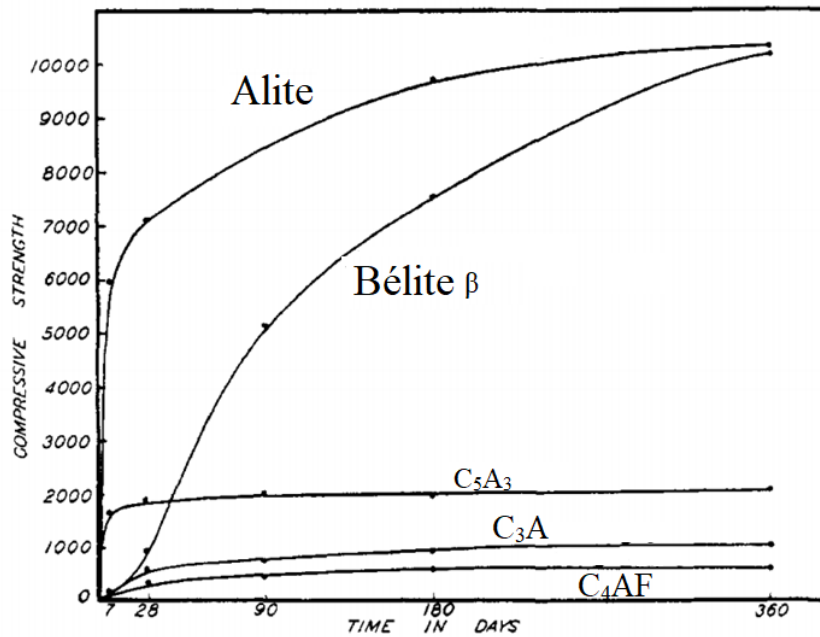


Figure 7 Résistance à la compression des composants du ciment en fonction du temps [Bogue, 1934]

3.8 La question des sulfates : l'attaque sulfatique externe

La résistance aux sulfates des ciments est un phénomène étudié depuis les débuts du ciment, notamment dans le cas des ouvrages marins [Vicat, 1856]. Les sulfates sont très présents dans l'environnement, on les retrouve dans les sols gypseux comme dans le Bassin Parisien, d'âge tertiaire (Eocène supérieur et Oligocène -40 millions d'années) et dans les Alpes (niveaux triasiques -200 millions d'années), mais aussi dans l'eau de mer.

Comme vu précédemment, les aluminates s'hydratent en partie sous forme de monosulfoaluminate de calcium ($C_4A\bar{S}H_{12}$). Néanmoins lorsque le ciment est en contact avec des ions sulfate (SO_4^{2-}), le monosulfoaluminate de calcium du ciment va se dissoudre et précipiter sous forme d'ettringite. Cette ettringite va, par pression de cristallisation, créer des fissures dans la matrice cimentaire. Cela s'explique par la forme très allongée des cristaux d'ettringite qui croissent principalement dans une direction formant des aiguilles.

Au cours du temps, l'attaque sulfatique externe mène au déchaussement des granulats de la surface du béton et à une fragilisation globale de la structure, laissant apparaître les armatures (Figure 8) [Ollivier, 2008].



Figure 8 Effet de l'attaque sulfatique externe (échelle macroscopique)

3.9 Ciments résistants aux sulfates

Comme ce sont les aluminates, et plus particulièrement le C_3A , qui sont à l'origine de la formation du monosulfoaluminate de calcium, les cimentiers ont donc cherché à limiter la concentration de C_3A dans les ciments. Cette limitation mena à l'élaboration de la relation de Sadran (équation 15) :

$$C_3A + 0,27C_3S < 23,5 \text{ \% massique} \quad (15)$$

Cette formule exprime la condition sur les quantités massiques des constituants du clinker pour que ce dernier soit considéré comme résistant aux sulfates. Cependant, les travaux antérieurs réalisés au sein de l'ATILH [Boudache, 2019] ont montré l'insuffisance de cette relation pour une bonne durabilité face aux sulfates. De plus, cette équation n'est pas universelle, il existe d'autres relations qui permettent de prédire une bonne résistance aux sulfates (équation 16) :

$$C_4AF + 2C_3A < 24\% \text{ massique} \quad (16)$$

Cette équation est issue de la normalisation des ciments pour les puits de pétroles (« oilwell » en anglais) ISO 10426-1:2009(E) [International Standard Organization, 2009].

Des compositions particulières de clinkers Portland à faible teneur en C_3A ont été récemment introduites (2015 - 2016) en Europe et en France. Elles correspondent à la dénomination SR de la norme européenne EN 197-1 [AFNOR, 2012] (SR=Sulfate Resisting) et sont comparables aux ciments « oilwell » de type V de la norme américaine ASTM.

La norme EN 197-1 prévoit trois classes de ciment CEM I SR :

$$SR0 \rightarrow C_3A = 0 \%$$

$$SR3 \rightarrow 0 \% < C_3A < 3 \%$$

$$SR5 \rightarrow 3 \% < C_3A < 5 \%$$

Il existe aussi d'autres types de ciments dit « prise mer » (PM) résistants aux sulfates, définis par la norme NF P15-319 2014 [AFNOR, 2014] où l'on retrouve notamment le ciment sursulfaté et le ciment d'aluminate de calcium.

La Figure 9 récapitule les points importants de la fabrication du ciment et de son hydratation.

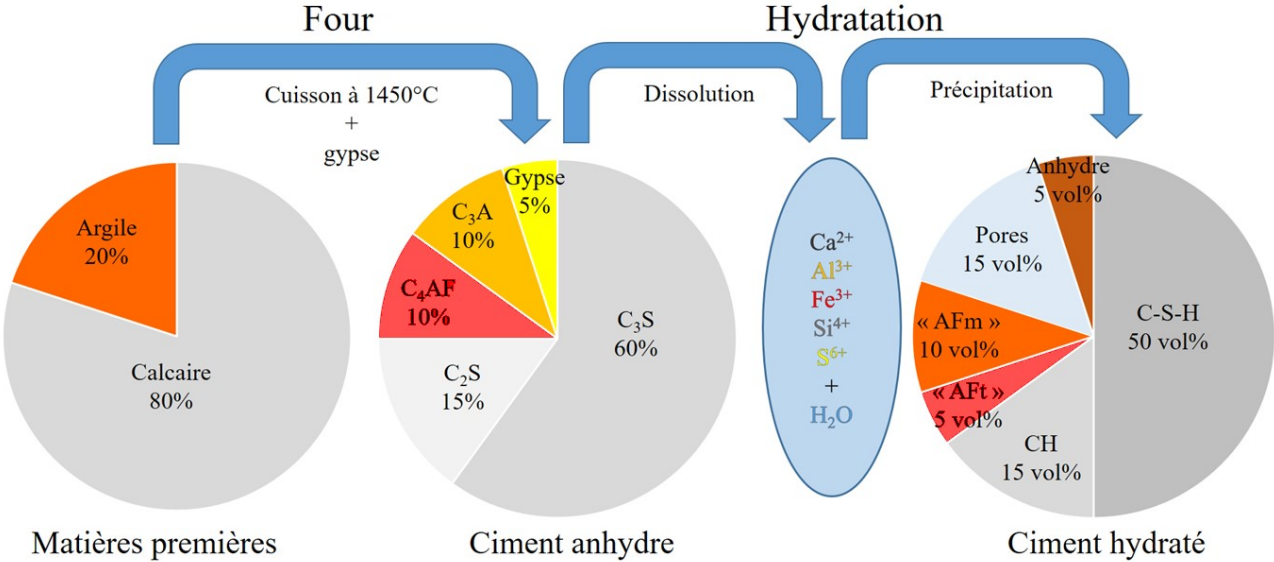


Figure 9 Schéma de la fabrication et de l'hydratation du ciment Portland

4 Brownmillerite

La brownmillerite, aussi appelé ferrite de calcium ou tout simplement le ferrite (à ne pas confondre avec la ferrite – fer α), est la phase qui contient la majorité du fer dans le clinker Portland. La brownmillerite n'a pas une stœchiométrie précise et est donc appelée « à tort » C_4AF . Elle représente environ 7 % en masse du clinker. Le nom brownmillerite vient du chercheur L. T. Brownmiller, qui avec Hansen et Bogue, ont réalisé la première étude identifiant le ferrite et sa solution solide [Hansen, 1928]. Il n'existe que peu de gisements naturels, on retrouve la brownmillerite dans la formation d'Hatrurim en Israël et dans le volcan Bellerberg en Allemagne.

4.1 Structure

La dénomination « brownmillerite » est utilisée pour tous les minéraux $A_2BB'O_5$ ou $A_2B_2O_5$ [Hadermann, 2007]. Ce type de structure orthorhombique est beaucoup étudiée car on peut considérer ces composés comme des structures pérovskites ABO_3 déficientes en oxygène. La structure des brownmillerites est composée de feuillets d'octaèdres liés par les sommets et perpendiculaires à l'axe b . Ces feuillets sont connectés par des chaînes de tétraèdres parallèles à l'axe c . En effet, la pérovskite idéale ABO_3 possède uniquement des feuillets d'octaèdres liés par leurs sommets.

Les premiers travaux sur la structure du Ca_2AlFeO_5 furent ceux réalisés par Büssem [Büsem, 1938], proposant le groupe d'espace *Imma* et une structure orthorhombique composée de feuillets d'octaèdres d'aluminium séparés par des tétraèdres de fer. Les travaux de Bertaut [Bertaut, 1959] sur le C_2F en 1959 et de Smith [Smith, 1962] sur le C_4AF en 1962 furent fondamentaux pour la détermination de la structure. Bertaut travailla sur la pseudosymétrie de la structure et la relation entre les groupes *Pcmn* et *Ibmm*. Contrairement à Büssem, Smith proposa une structure composée de feuillets d'octaèdres de fer et séparés par des chaînes de tétraèdres d'aluminium.

Aujourd'hui, l'étude de référence sur la structure du Ca_2AlFeO_5 est celle de Colville [Colville, 1971] qui, comme Smith, trouva une structure composée de feuillets d'octaèdres majoritairement occupés par du fer, séparés par des chaînes de tétraèdres majoritairement composés d'aluminium. A partir de données de diffraction sur monocristal, il trouva le groupe d'espace *Ibm2* (46) et les paramètres structuraux suivants :

$$Z = 4 ; a = 5,584 \text{ \AA} ; b = 14,6 \text{ \AA} ; c = 5,374 \text{ \AA}$$

L'occupation des sites pour le Ca_2AlFeO_5 est la suivante : $Ca_2[Fe_{0,76}Al_{0,24}](Fe_{0,24}Al_{0,76})O_5$ où [] représente le site octaédrique et () représente le site tétraédrique. Des valeurs similaires ont

été obtenues par différents auteurs [Carvalho, 2008] [Jupe, 2001] [Kharton, 2003] [Waerenborgh, 2003] [Cuesta, 2015]. La structure de Colville et son diagramme de diffraction simulé sont représentés Figure 10 et Figure 11 respectivement.

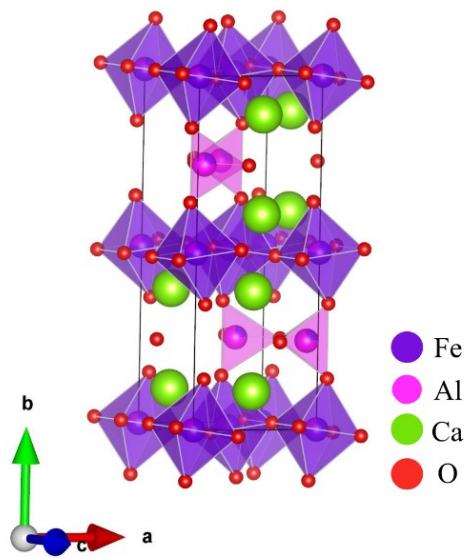


Figure 10 Structure cristalline de la brownmillerite d'après Colville et Geller [Colville, 1971]

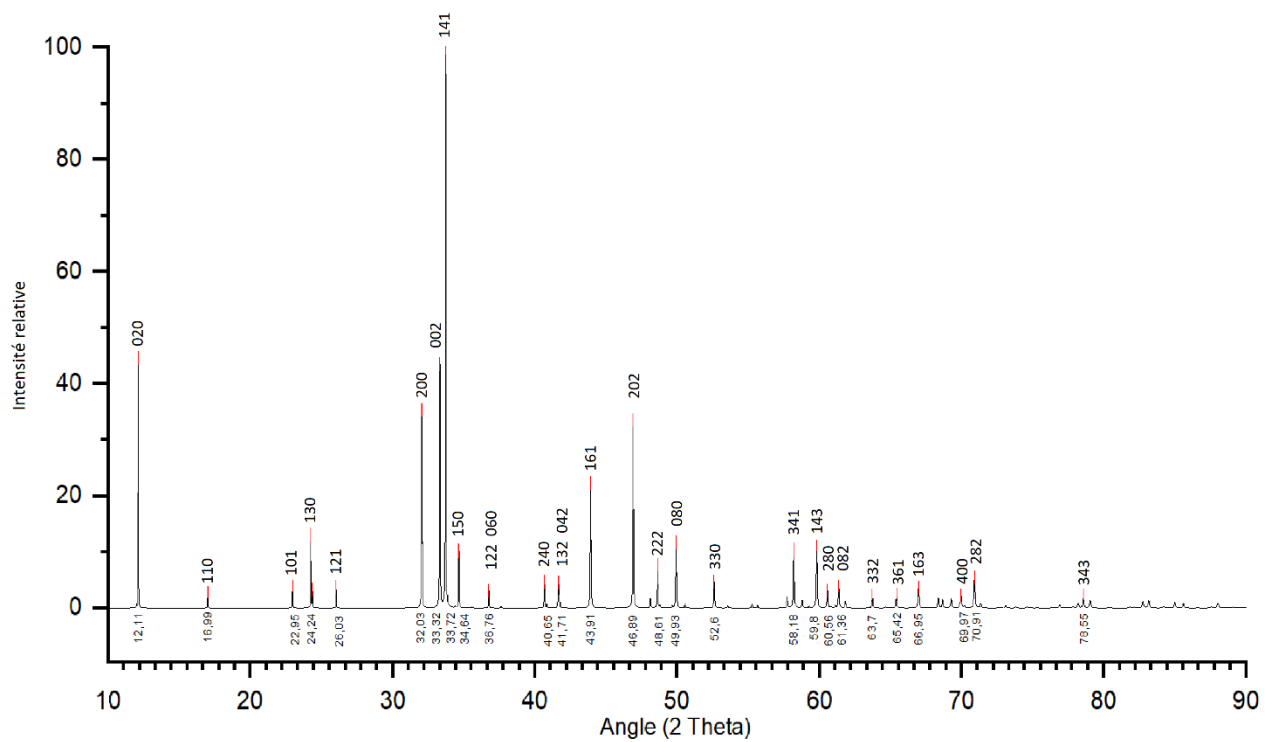


Figure 11 Diffractogramme simulé de la brownmillerite de Colville ($\text{Cu K}\alpha_1$)

4.2 Solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$

Comme énoncé précédemment, la formule structurale idéale de la brownmillerite est $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, cependant ce composé fait en réalité parti d'une solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$ où x est compris entre 0 et 1,4. Le Tableau 2 fait la correspondance entre la formule de certains composés en notation abrégée des oxydes, le rapport Al/Fe (mol), le module A/F et l'écriture de la solution solide.

Tableau 2 Correspondance des noms des composés avec la solution solide

Formule du composé	C₂F	C₆AF₂	C₄AF	C₆A₂F
Al ³⁺ /Fe ³⁺ (mol)	0	0,5	1	2
A/F	0	0,32	0,64	1,28
x ($\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$)	0	2/3	1	4/3

4.2.1 Diagramme de phases

La solution solide du ferrite s'inscrit dans le diagramme de phases CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃. Un des premiers travaux sur ce diagramme de phases a été réalisé par Hansen [Hansen, 1928] et fait toujours l'objet d'études récentes [Sorrentino, 2021].

Pour x compris entre 0 et 1,4, l'aluminium s'incorpore dans le ferrite jusqu'au composé limite : $\text{Ca}_2\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_5$. Au-delà de $x = 1,4$, il y a formation de C_{12}A_7 et de C_3A (voir Figure 12). Le C_2A existe mais n'est pas stable à pression atmosphérique. La valeur de 1,4 est communément admise et dépend du protocole de synthèse [Colville, 1971] [Redhammer, 2004].

Le C_3A et le C_{12}A_7 forment aussi des solutions solides avec le fer, mais dans une gamme de composition faible : $\text{C}_{12}[\text{A}_x\text{F}_{1-x}]_7$ avec $0,89 < x < 1$ et $\text{C}_3\text{A}_x\text{F}_{1-x}$ avec $0,9 < x < 1$ [Hassaan, 2000] [Sorrentino, 2021].

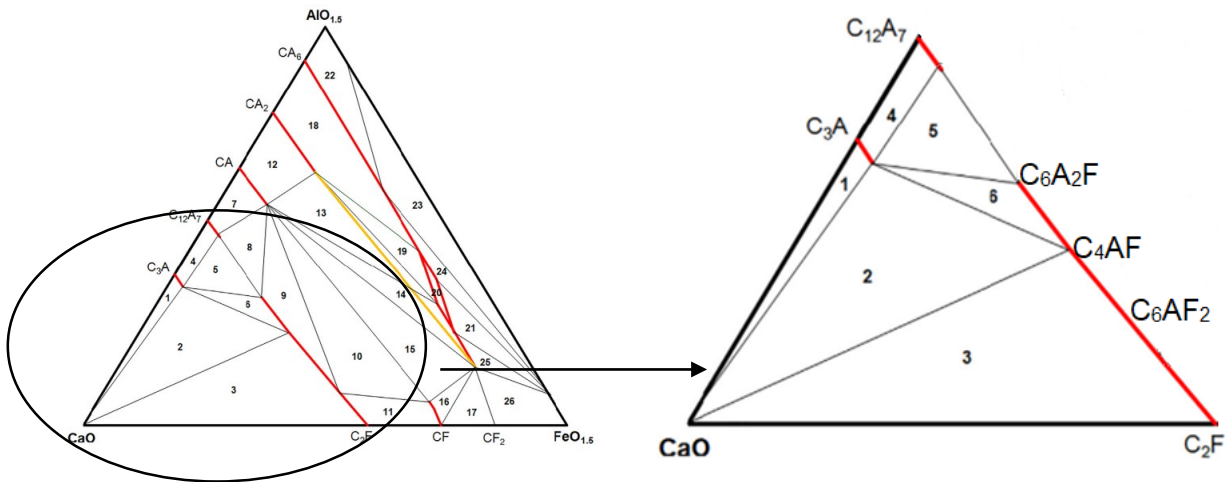


Figure 12 Diagramme de phase $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ en masse. Lignes rouges : solutions solides. [Sorrentino, 2021]

4.2.2 Groupes d'espaces

Smith [Smith, 1962] a démontré que la solution solide $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$ n'est pas isostructurale pour tout x et qu'il y a un changement de groupe d'espace de $Pnma$ à $Imma$ à partir de $x = 0,6$. Les travaux récents de Redhammer retrouvent les conclusions de Smith à la différence près que le groupe d'espace est $I2mb$ et non $Imma$ [Redhammer, 2004].

De 0 à 0,4-0,6, le groupe d'espace du ferrite est $Pnma$ (N° 62) et pour $0,4-0,6 < x < 1,4$ $I2mb$ (N° 46). La valeur de x pour laquelle se fait le changement de groupe d'espace n'est pas bien définie et varie selon les articles. Les valeurs typiquement données se situent aux environs de $x = 0,4\sim 0,6$ [Fukuda, 2002].

La différence structurale entre les deux groupes se trouve dans l'alignement des chaînes de tétraèdres : dans le cas du groupe $Pnma$, les chaînes de tétraèdres ne sont pas superposables, alors que c'est le cas pour le groupe $I2mb$ (voir Figure 13).

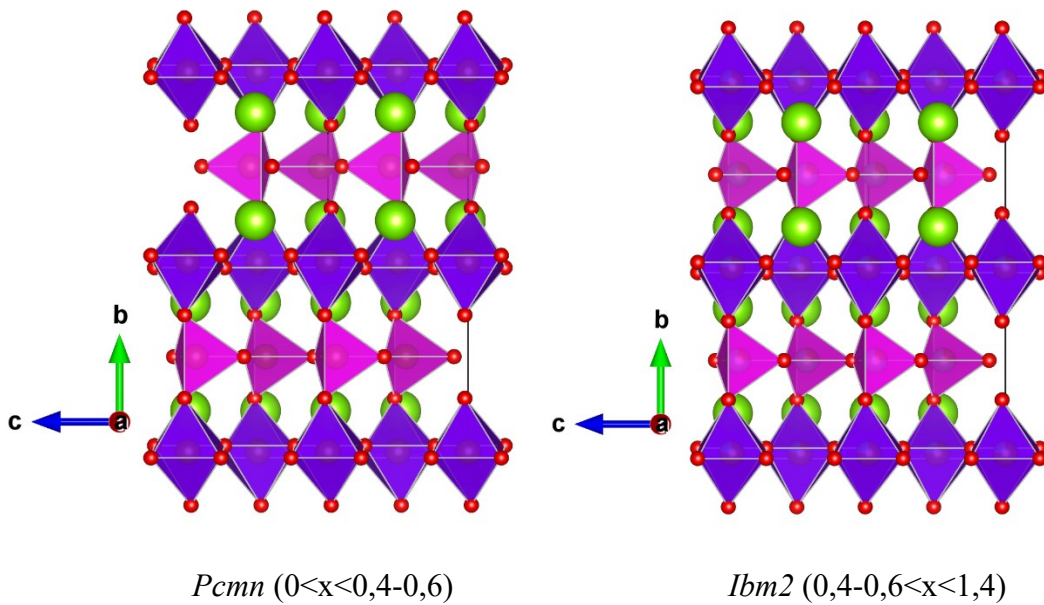


Figure 13 Alignement des chaînes de tétraèdres en fonction du groupe d'espace (VESTA)

On retrouve dans la littérature différentes écritures des groupes d'espaces *Pnma* (N° 62) et *I2mb* (N° 46) :

- *Pnma* avec des axes orientés selon (a, b, c) ou *Pcmn* avec des axes orientés selon (-c, b, a).
- *I2mb* avec des axes orientés selon (c, a, b) ou *Ibm2* avec des axes orientés selon (b, a, -c).

Il ne s'agit que d'une permutation circulaire des axes, les groupes d'espaces entre eux sont strictement identiques.

4.2.3 Paramètres de maille et occupation des sites

Lorsque la proportion d'aluminium augmente dans la solution solide, les atomes d'aluminium se positionnent en priorité dans les sites tétraédriques, mais à partir de $x = 0,4\sim 0,6$, ils commencent à remplacer le fer dans les sites octaédriques. Pour sa part, le volume de maille lui diminue avec l'augmentation de la proportion d'aluminium (Figure 14). Cela s'explique par le remplacement des ions fer par des ions d'aluminium plus petits, ce qui induit une contraction de la maille. ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,645_{\text{oct}}/0,49_{\text{tet}} \text{ \AA} > r_{\text{Al}^{3+}} = 0,535_{\text{oct}}/0,39_{\text{tet}} \text{ \AA}$) [Redhammer, 2004] [Shannon, 1976] [Smith, 1962].

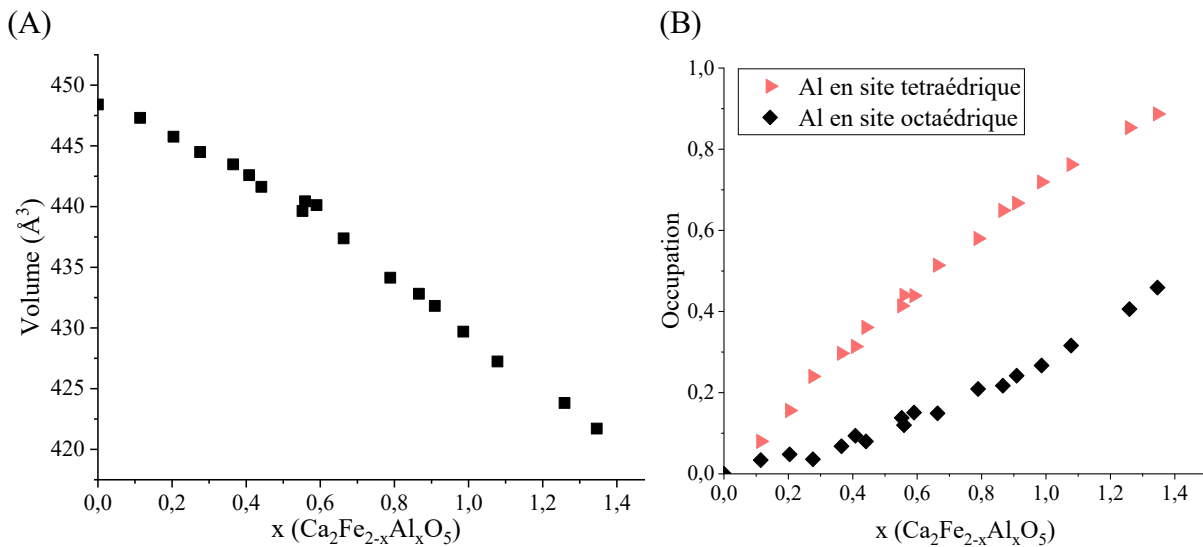


Figure 14 (A) Evolution du volume de la maille en fonction de la proportion d'aluminium ;
 (B) Occupation de l'aluminium en fonction de x [Redhammer, 2004]

4.2.4 Intensité et position du pic 020 (12° CuK α 1)

Dans le diffractogramme d'un ciment, le pic caractéristique du ferrite est la réflexion 020 (12° CuK α) car elle est intense et isolée du reste du diagramme. Cette réflexion est très sensible à la répartition de l'aluminium dans les sites et donc à sa concentration dans le ferrite [Neubauer, Kuzel, , 1996] [Smith, 1962]. Plus le ferrite est riche en aluminium, plus la réflexion est intense (Figure 15). Elle s'avère être un très bon indicateur pour prédire la proportion d'aluminium.

La raie 020 est tracée pour quatre compositions différentes de ferrite à la Figure 15.

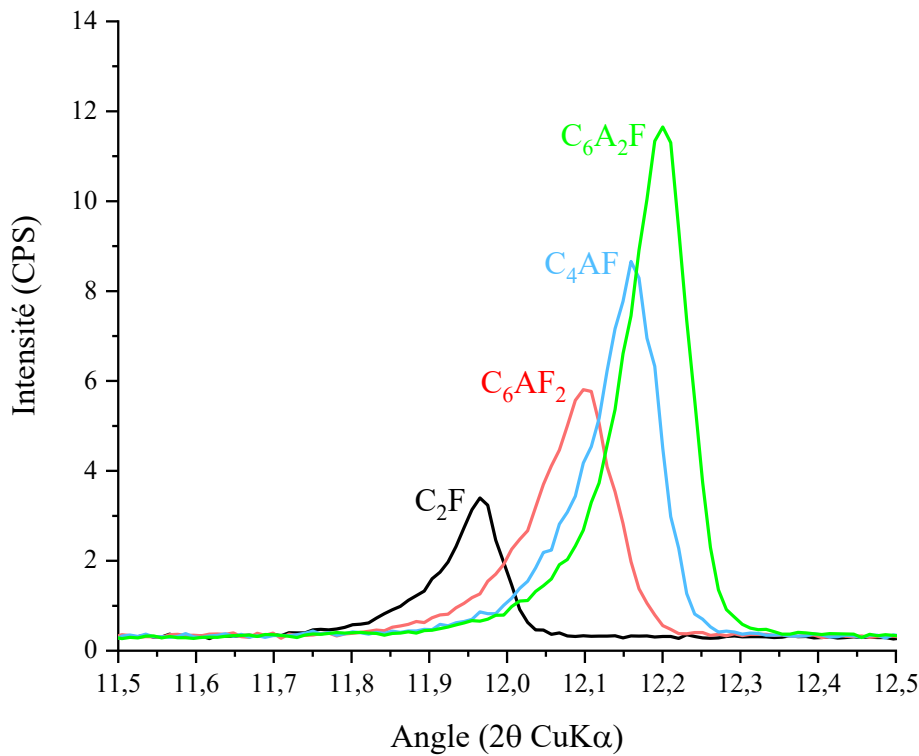


Figure 15 Réflexion 020 pour différents ferrites

Intensité :

Les résultats expérimentaux ont montré que l'intensité du pic croît avec la proportion d'aluminium. Plus précisément, le facteur le plus important n'est pas la proportion d'aluminium mais sa répartition dans les sites tétraédriques et octaédriques. Pour expliquer cela, il faut regarder le calcul de l'intensité de la réflexion 020.

L'intensité d'une raie de Bragg est proportionnelle au carré du module du facteur de structure (équation 17) :

$$I \propto F(hkl)F^*(hkl) \quad (17)$$

où $F(hkl)$ est le facteur de structure de la famille de plans hkl . Il s'écrit (équation 18)

$$F(hkl) = \sum_i f_i \alpha_i e^{2j\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (18)$$

La somme se fait sur chaque atome de la maille i , f_i est le facteur de diffusion de l'atome i , α_i est le facteur d'occupation de l'atome et (x_i, y_i, z_i) sont les coordonnées relatives de l'atome i dans la maille.

La calcul montre que la contribution au facteur de structure de l'atome en site octaédrique est très proche de l'opposé de la contribution de l'atome en site tétraédrique : $F_{\text{oct}}(020) \approx -F_{\text{tet}}(020)$. Par exemple, pour le C_2F où le fer occupe les deux sites ($\text{Ca}_2[\text{Fe}]_{\text{oct}}(\text{Fe})_{\text{tet}}\text{O}_5$), les contributions se compensent et donc l'intensité du pic est faible.

Lorsque de l'aluminium est ajouté, celui-ci va en site tétraédrique. Or, le fer étant plus lourd, le facteur de diffusion cohérent de l'atome de fer est plus élevé que celui de l'atome d'aluminium ($f_{\text{Fe}} > f_{\text{Al}}$) [Waasmaier, 1995]. Lorsque l'aluminium occupe le site tétraédrique, la contribution au facteur de structure du site tétraédrique diminue, ce qui augmente le facteur de structure total. Les valeurs des contributions octaédriques et tétraédriques pour différents ferrites sont reportées Tableau 3.

Tableau 3 Contributions octaédriques et tétraédriques au facteur de structure pour différents ferrites

Formule structurale	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$\text{Ca}_2\text{Al}_{0,66}\text{Fe}_{1,34}\text{O}_5$	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,35}\text{Fe}_{0,65}\text{O}_5$
Occupation des sites	[Fe] (Fe)	[Fe _{0,85} Al _{0,15}] (Fe _{0,49} Al _{0,51})	[Fe _{0,76} Al _{0,24}] (Fe _{0,24} Al _{0,76})	[Fe _{0,54} Al _{0,46}] (Fe _{0,11} Al _{0,89})
$F_{\text{oct}}(020)$	84,91	78,20	74,17	64,32
$F_{\text{tet}}(020)$	- 85,15	- 62,26	- 51,04	- 45,65
Somme	- 0,24	15,94	23,13	24,5
$ \text{Somme} ^2$	0,0576	254	535	600

Position :

La position de la réflexion varie aussi, elle se déplace vers les grands angles lorsque la proportion en aluminium augmente. Les atomes d'aluminium étant plus petits que les atomes de fer, la maille est donc plus petite et les raies se déplacent vers les grands angles.

4.2.5 Techniques de synthèse du ferrite

Le mode opératoire de synthèse du ferrite employé par la majorité des études est la voie solide, en mélangeant de la calcite (CaCO_3), de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et de l'oxyde de fer (Fe_2O_3), puis en portant le mélange à une température comprise entre 1250°C et 1415°C, cette dernière étant la température de fusion du ferrite. Cependant on observe une grande disparité dans les modes opératoires, notamment au niveau des températures et des temps de cuisson. Jupe et al. [Jupe, 2001] ont remarqué une mauvaise cristallinité avec une température trop élevée (apparition d'une phase vitreuse) et qu'une température trop basse conduit à une synthèse incomplète. Redhammer et al. [Redhammer, 2004] ont quant à eux remarqué que la technique par flux n'était pas adaptée pour des taux d'aluminium élevés. De plus, ils soulèvent aussi le fait que, selon la technique de synthèse employée, la transition du groupe $Pnma$ vers $Ibm2$ ne se fait pas à la même valeur de x .

4.3 Ferrite industriel

4.3.1 Introduction

Il existe autant de compositions de ferrites qu'il existe de clinkers, sa composition variant en fonction de la nature du cru et des conditions de cuisson.

Taylor [Taylor, 1997] considère qu'il existe deux types de ferrites dans les ciments Portland, les ferrites des ciments courants et les ferrites de ciments bas C₃A. Les ferrites des ciments courants sont très riches en aluminium, et leurs compositions se rapprochent du composé C₆A₂F, alors que les ferrites des ciments bas C₃A sont plus riches en fer, avec des compositions qui oscillent entre C₆AF₂ et C₄AF.

Contrairement au ferrite de synthèse, le ferrite industriel est fortement substitué en impuretés. On retrouve notamment du silicium et du magnésium en quantités importantes.

Leurs compositions typiques sont :

Ferrite de ciment courant : Ca_{1,98}Al_{1,00}Fe_{0,62}Mg_{0,17}Si_{0,14}Ti_{0,05}Mn_{0,02}O₅

Ferrite de ciment bas C₃A : Ca_{1,97}Al_{0,75}Fe_{0,75}Mg_{0,22}Si_{0,20}Ti_{0,02}Mn_{0,03}O₅

4.3.2 Occupation des sites par les impuretés

L'occupation des sites dans la brownmillerite a été très bien définie pour la solution solide C₂F-C₆A₂F, [Colville, 1971] [Redhammer, 2004]. Cependant la position des impuretés dans la maille a bénéficié de moins d'attention. Nous nous restreindrons aux impuretés couramment trouvées dans les ferrites des ciments Portland, c'est-à-dire Mg, Si, Mn et Ti.

Contrairement aux autres phases du clinker, le magnésium ne remplace pas le calcium dans le ferrite mais occupe le site octaédrique [Maki, 1995] [Jupe, 2001] [Malveiro, 2007]. Par les méthodes de synthèse, l'incorporation de magnésium semble très faible (0,6-0,75% massique), ce qui est inférieur aux valeurs que l'on peut retrouver dans la littérature pour le ferrite industriel.

Le silicium quant à lui occupe le site tétraédrique [Maki, 1995] [Jupe, 2001]. Là encore, les méthodes de synthèses classiques ne parviennent pas à incorporer autant de silicium que dans le ferrite industriel. A la place, le silicium cristallise sous forme de bélite (C₂S) [Neubauer, Sieber, , 1996]

Le manganèse occupe principalement les sites octaédriques par remplacement du fer car les rayons atomiques en site octaédriques sont identiques Mn³⁺ : 0,645 Å - Fe³⁺ : 0,645 Å [Shannon, 1976] [Stöber, 2013] [Tao, 2018] [Zotzl, 2006]. Ces résultats ont été obtenus sur des composés de synthèse, où Mn a une valence de +3. Néanmoins dans le cas des ferrites industriels, la présence d'ions tétravalent (Si⁴⁺ et Ti⁴⁺) pourrait influencer sur sa valence et on retrouve dans

certaines formules structurales le manganèse en valence +2 [Schwartz, 1971] [Richardson, 1993].

Le titane occupe le site octaédrique lui aussi, en remplacement du fer. En l'absence d'ion divalent, la compensation des charges se fait par l'oxygène [Marinho, 1984].

D'une manière générale, il est très difficile de différencier les ions Al^{3+} , Mg^{2+} et Si^{4+} par diffraction des rayons X car leurs facteurs de diffusion atomiques sont très similaires (Figure 16). Cet aspect sera discuté plus en détail dans le chapitre 3.

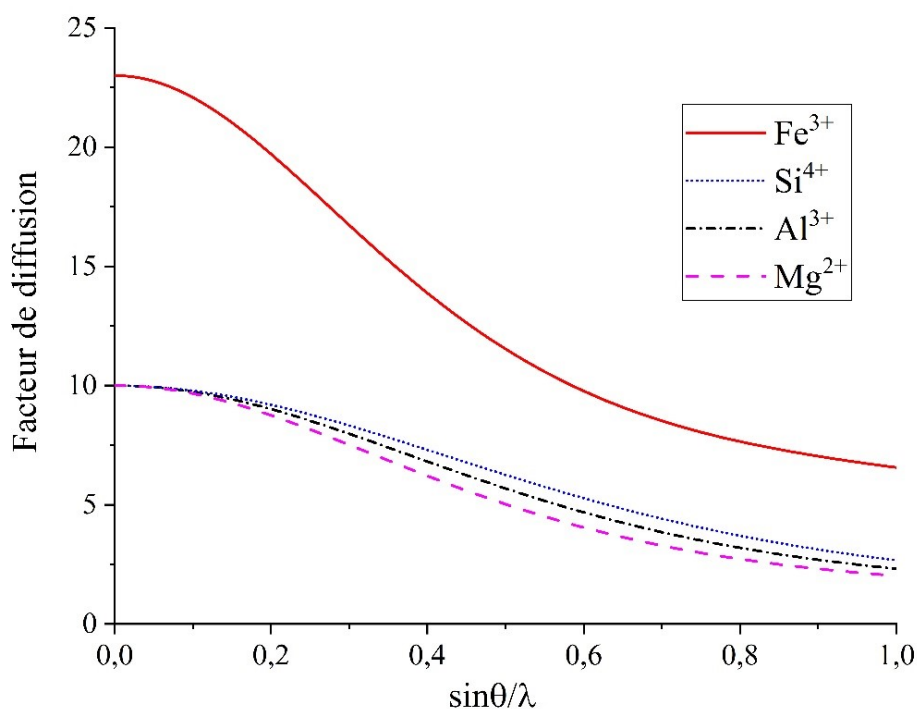


Figure 16 Facteurs de diffusion cohérents des ions Fe^{3+} , Si^{4+} , Al^{3+} et Mg^{2+} .

4.3.3 Ferrites de ciment bas C_3A

Le sujet de l'étude portant sur des ciments SR, la recherche bibliographique s'est concentrée sur les ferrites issues de ces ciments.

Le premier verrou scientifique est de pouvoir, de manière précise, mesurer la composition chimique du ferrite. En effet, comme énoncé dans la partie (3.2), les cristaux de ferrite sont intimement mélangés aux cristaux de C_3A dans la phase interstitielle. Une mesure de spectroscopie de fluorescence X de la phase interstitielle ne donnera donc pas une composition du ferrite précise, comme montré par Backstrom [Backström, 1997].

La question de la présence et de la quantité de C_3A se pose aussi. La majorité des études utilisent les formules de Bogue pour calculer la proportion de C_3A , ce qui n'est pas adapté pour les ciments SR et peut mener à de fausses conclusions [Robledo-Gutierrez, 2013].

Il n'existe que peu d'études sur la composition du ferrite pour les ciments bas C_3A . Les études majeures sur le sujet concernent des ciments pour les puits de pétrole, qui contiennent peu ou pas de C_3A [Bergstrom, 1991/92] [Hall, 1998]

Nous avons réalisé une revue de la littérature existante des ferrites bas C_3A en nous arrêtant aux ferrites des ciments Portland avec un pourcentage de C_3A inférieur à 3%, c'est-à-dire SR3 [Backström, 1997] [Bergstrom, 1991/92] [Fletcher, 1969] [Ghose, 1979] [Gollop, 1994] [Hall, 1998] [Landa-Canova, 1999] [Le Saoût, 2011] [Regourd, 1975] [Richardson, 1993] [Schwartz, 1971]. Pour les ferrites de ces ciments, les tendances sont :

- Le rapport Al/Fe des ferrites SR de la littérature est toujours inférieur à 1, ce qui confirme la zone de composition des ferrites des ciments bas- C_3A dans la zone C_6AF_2 - C_4AF .
- Peu d'études se sont penchées sur les paramètres cristallographiques des ferrites des ciments SR. Il en ressort quand même que le ferrite semble isostructural à $Ibm2$.
- Comme il n'y a que peu ou pas de C_3A , la grande majorité du fer et de l'aluminium du cru se retrouve dans le ferrite, et donc le module A/F a une importance très forte sur la composition chimique du ferrite.
- Il a été remarqué que les ferrites des ciments bas C_3A possèdent plus d'impuretés que les ferrites des ciments Portland classiques [Hall, 1998] [Richardson, 1993] (Richardson, Hall, and Groves 1993; Hall and Scrivener 1998). Néanmoins, ces impuretés s'équilibrent au niveau des charges et une forte corrélation entre $Mg^{2+} + Mn^{2+}$ et $Si^{4+} + Ti^{4+}$ est observée [Richardson, 1993].
- Les grains de ferrite industriel possèdent des inhomogénéités de composition, avec des zones très riches en aluminium et d'autres zones très riches en fer, ce qui a été confirmé par Ball sur des synthèses [Ball, 1987] [Landa-Canova, 1999] [Richardson, 1993].
- Pour toutes les ferrites, la stœchiométrie en calcium est égale ou très légèrement supérieure à 2, ce qui prouve bien que les impuretés ne remplacent pas le calcium mais bien le fer et l'aluminium.

4.4 Hydratation du ferrite

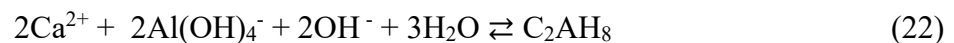
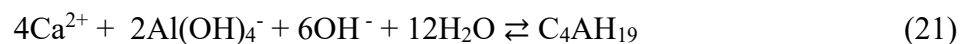
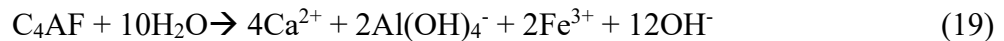
Cette partie est consacrée à la revue des mécanismes d'hydratation du ferrite dans différents milieux. Le ferrite sera approximé à la stœchiométrie C_4AF ($x = 1$) pour simplifier l'écriture des équations. Les impuretés souvent présentes dans le ferrite industriel (Mg et Si) ne seront pas prises en compte. Le processus d'hydratation du ferrite est très semblable à celui du C_3A , les principales différences résident dans la vitesse de dissolution de la phase anhydre et dans l'incorporation du fer dans les hydrates.

4.4.1 Eau sans sulfate

En l'absence de sulfate, l'hydratation du ferrite se déroule en plusieurs étapes. La première étape est la dissolution partielle du ferrite (équation 19). La dissolution est considérée ici comme congruente, néanmoins Tao et al. [Tao, 2021] ont montré que la dissolution se faisait préférentiellement sur les sites tétraédriques occupés par de l'aluminium. Cette dissolution conduit à un enrichissement de la solution en ions à partir desquels des hydrates précipitent.

Comme pour le C₃A, les premiers hydrates formés sont des plaquettes hexagonales, C₂AH₈ et C₄AH₁₉, qui se forment après environ 5 minutes d'hydratation en pâte (équations 21 et 22) [de Keyser, 1965]. On peut retrouver dans la littérature la stœchiométrie C₄AH₁₃, qui correspond en fait à une déshydratation du C₄AH₁₉ [Lea, 2019]. Ces hydrates sont instables et se re-dissolvent pour re-précipiter en hydrate de forme cubique après 24h d'hydratation (équation 23). La transformation est assez lente, on en observe jusqu'à 4 mois d'hydratation. La formule chimique des hydrates cubiques est C₃AH₆, aussi appelé hydrogrenat. Ici, le fer est considéré comme précipitant totalement sous forme de Fe(OH)₃ (équation 20). L'incorporation du fer dans les hydrates sera discutée au paragraphe 4.4.6. Ce mécanisme est strictement identique à celui de l'hydratation du C₃A, à la différence près de la précipitation du gel Fe(OH)₃. La dissolution du ferrite est aussi plus lente que celle du C₃A [Collepari, 1979].

En présence de Ca(OH)₂, le mécanisme d'hydratation du ferrite est strictement identique. La précipitation du C₄AH₁₉ va être favorisée par rapport à celle du C₂AH₈. La présence de Ca(OH)₂ est aussi connue pour ralentir la dissolution du ferrite [Carlson, 1964].



Les équations de dissolution des hydrates et leurs constantes associées sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4 Constantes de solubilité des hydrates du diagramme chaux-alumine-eau

Nom du Composé	Equation de dissolution	Log Ks	Référence
C ₂ AH ₈	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightleftharpoons 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{OH}^-$	- 13,8	[Taylor, 1997]
C ₄ AH ₁₉	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{12} \rightleftharpoons 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 6\text{OH}^-$	- 25,45	[Lothenbach, 2012]
C ₃ AH ₆	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$	- 20,5	

Les constantes de solubilité permettent donc de tracer le diagramme chaux-alumine-eau (pH = 12 et 25°C) (Figure 17) et de mettre en évidence la stabilité de C₃AH₆ au regard de C₂AH₈ et C₄AH₁₉.

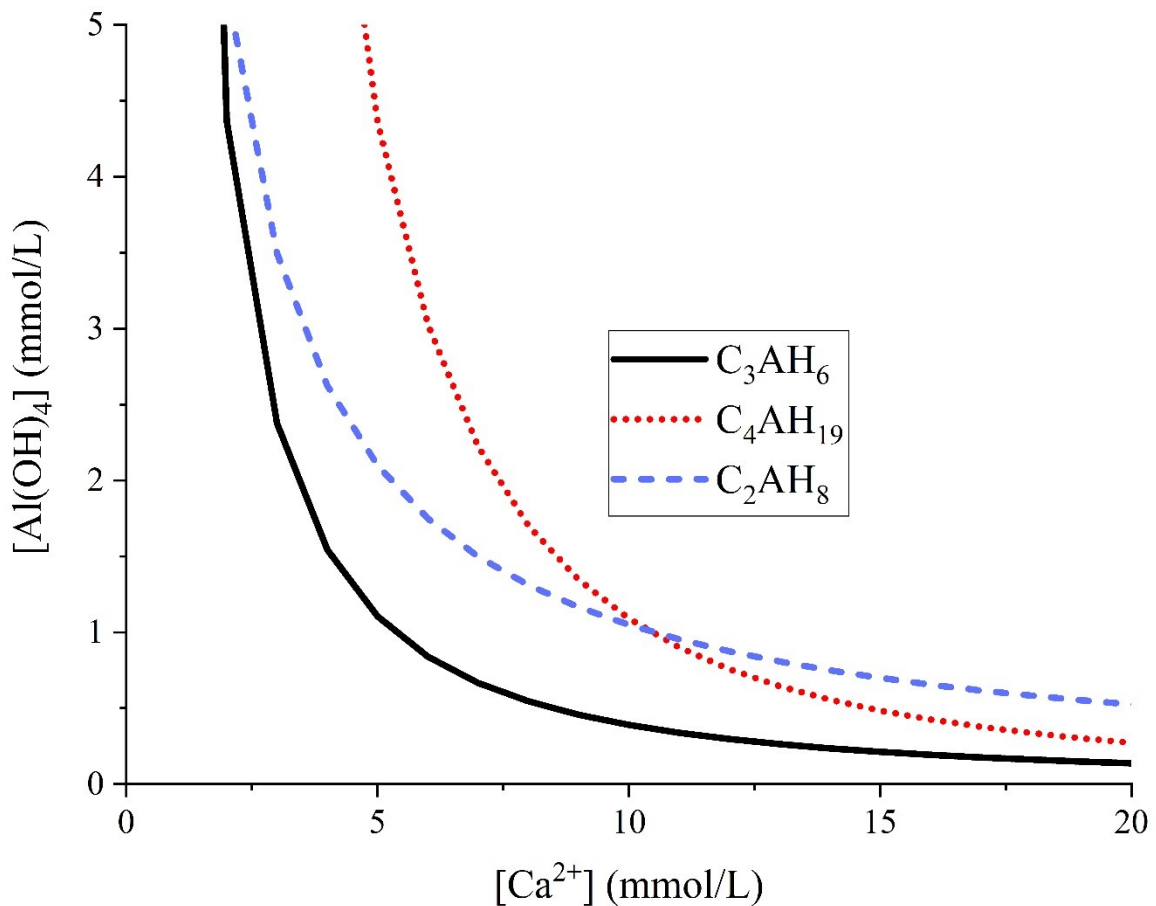
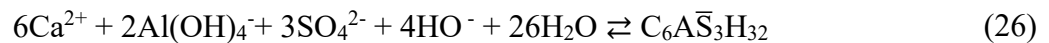
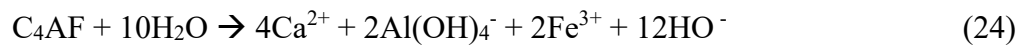


Figure 17 Courbes de solubilité de C₃AH₆, C₄AH₁₉ et C₂AH₈ à pH = 12 et 25°C.

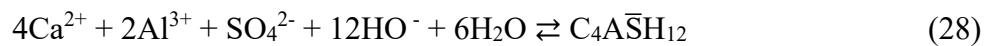
4.4.2 Eau avec sulfates

En présence de sulfates, les réactions d'hydratation du ferrite sont très différentes. L'anhydrite (CaSO_4) a été choisie pour écrire les équations mais le mécanisme reste valide pour toute autre source de sulfate. Le mécanisme reste très similaire à celui du C_3A .

Comme en solution sans sulfates, la première étape est la dissolution partielle du ferrite (équation 24) et de l'anhydrite (équation 25). L'hydrate principal qui précipite est l'ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ en notation abrégée des oxydes) (équation 26). La notation « AFt » est souvent employée pour désigner l'ettringite. Cette notation désigne plus précisément un hydrate tri-substitué. Le gel $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite aussi (équation 27). L'incorporation du fer dans l'ettringite sera discutée au paragraphe 4.4.6. Comme pour l'hydratation sans sulfates, la présence de portlandite (CH) retarde l'hydratation du C_4AF [Collepari, 1979].



Lorsque la concentration en sulfate est insuffisante, l'ettringite n'est pas stable et se dissout ce qui entraîne la précipitation de monosulfoaluminate de calcium (équation 28) ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$).



La dissolution de l'ettringite pour re-précipiter en monosulfoaluminate de calcium est plus lente pour le C_4AF que pour le C_3A [Collepari, 1979].

Les équations de dissolution et leurs constantes associées sont données dans le Tableau 5.

Tableau 5 Constantes de solubilité des hydrates du diagramme chaux-alumine-eau-sulfate

Nom du Composé	Equation de dissolution	Log Ks	Référence
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{26}$	- 44,55	[Damidot, 1993]
	\rightleftharpoons		
Monosulfoaluminate de calcium	$6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 26\text{H}_2\text{O}$	- 29,43	
	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6$		
	\rightleftharpoons		
	$4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$		

A partir de ces équations et des constantes de solubilité, les courbes de solubilité des hydrates peuvent être tracées (Figure 18).

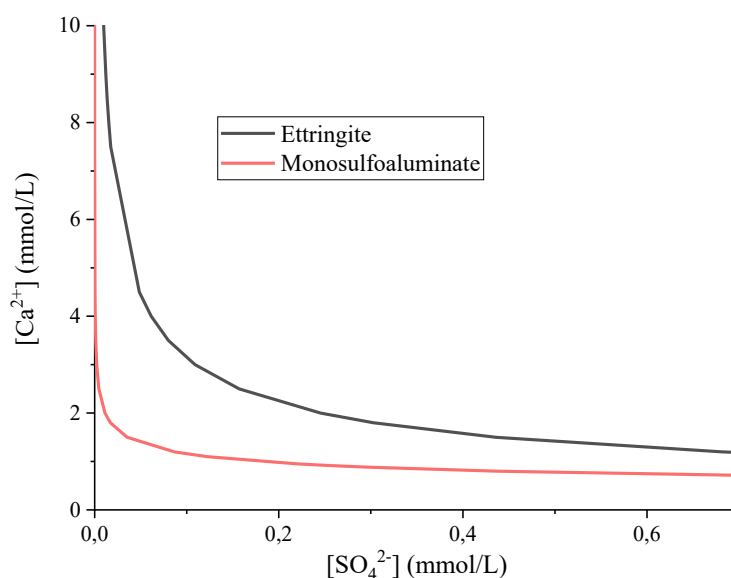
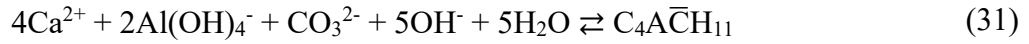
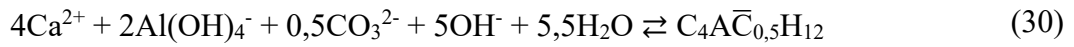
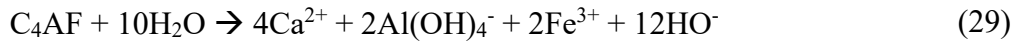


Figure 18 Courbes de solubilités de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium à 25°C et à pH = 12

4.4.3 Hydratation en présence de carbone

Dans une eau carbonatée, le ferrite se dissout (équation 29), puis l'hémicarboaluminate de calcium, de formule $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{5,5}$, précipite (équation 30). Ce dernier, instable, va se dissoudre et le monocarboaluminate, de formule $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ précipite (équation 31). Il y a là aussi la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (équation 32).



Les réactions d'hydratation du ferrite sont résumées à la Figure 19.

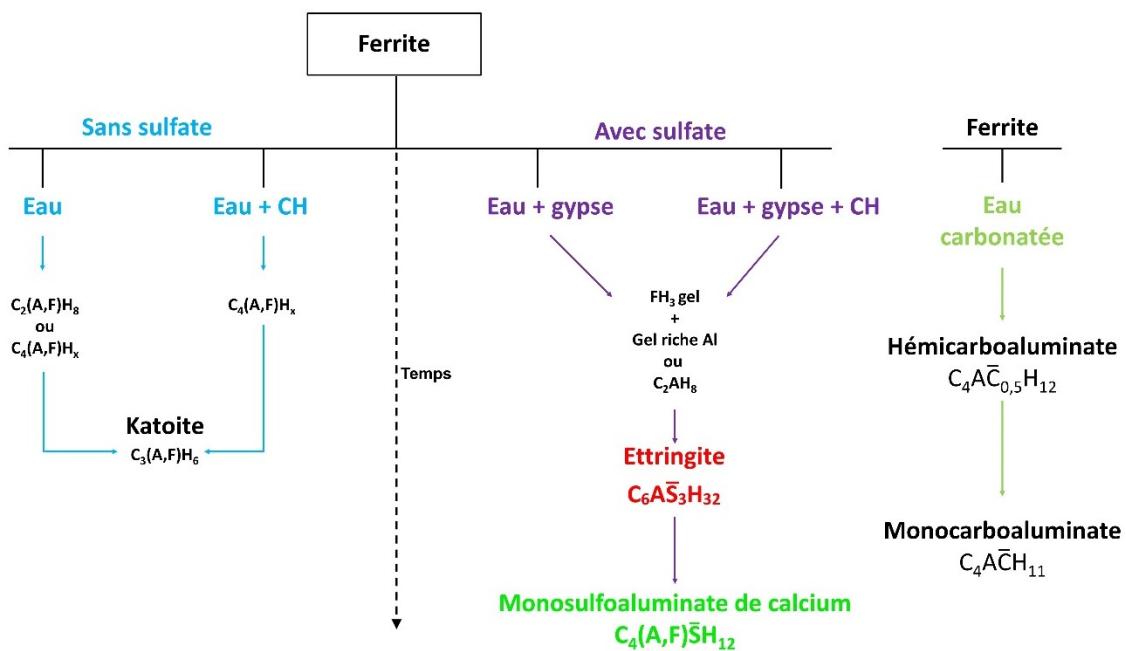


Figure 19 Hydratation du ferrite en fonction du type de solution

4.4.4 Influence du rapport Al/Fe sur la réactivité

La réactivité intrinsèque du ferrite va dépendre de sa microstructure (surface spécifique, défauts, température de cuisson, trempe etc.) mais aussi, et de manière très importante, de sa composition chimique. Les études les plus complètes sont celles réalisées par Carlson en 1964 et 1966 [Carlson, 1964] [Carlson, 1966]. Elles ont été réalisées sur 7 composés de la solution solide $Ca_2Al_xFe_{2-x}O_5$, allant de C_2F à C_6A_2F . Elles montrent que plus la quantité d'aluminium est importante, plus la réactivité du ferrite, c'est-à-dire la vitesse de dissolution, et donc la vitesse d'apparition des hydrates, est élevée. Ces résultats se retrouvent aussi dans d'autres études [de Keyser, 1968], notamment celle de Montanaro et Negro [Montanaro, 1988] qui montrent aussi que plus il y a d'aluminium dans le ferrite, plus il est réactif. Ils vont même plus

loin et montrent que l'incorporation de 4% de fer dans le C₃A permet de diminuer l'expansion et de ralentir l'hydratation.

L'étude de Huang [Huang, 2019] montre des résultats semblables avec Ca₂(Al_{1,0}Fe_{1,0})O₅ et Ca₂(Al_{1,3}Fe_{0,7})O₅. La plus forte concentration en ions Al du Ca₂(Al_{1,3}Fe_{0,7})O₅ permet la formation plus rapide de l'ettringite.

4.4.5 Structure des hydrates

Les hydrates formés lors de l'hydratation du ferrite sont très différents du point de vue cristallographique. Nous nous proposons ici de décrire leurs structures. La visualisation des structures en grand format et la liste des réflexions sont données dans l'annexe B.

- **Katoite :**

La katoite (C₃AH₆) est un hydrogrenat qui s'inscrit dans le diagramme quaternaire C₃AH₆ – C₃AS₃ – C₃FH₆ – C₃FS₃, décrit à la Figure 20.

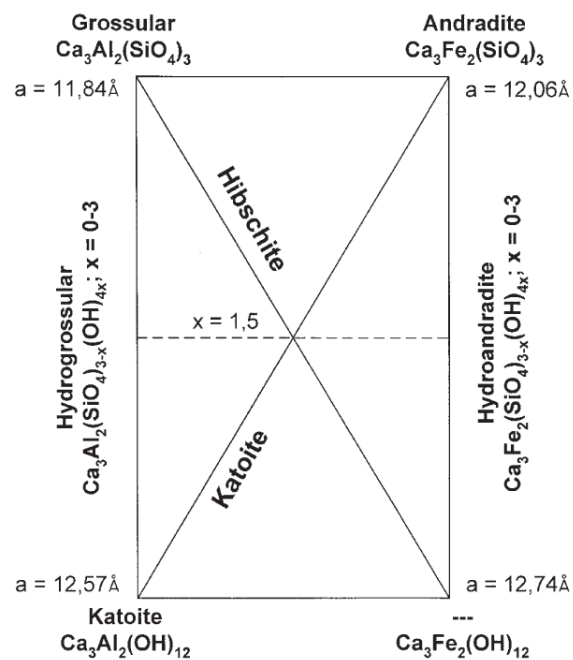


Figure 20 Diagramme quaternaire C₃AH₆ – C₃AS₃ – C₃FH₆ – C₃FS₃ [Pertlik, 2003]

La katoite cristallise dans le groupe d'espace cubique $Ia\bar{3}d$ (N° 230), avec un paramètre de maille de 12,57 Å [Lager, 1996]. Sa structure est composée d'octaèdres d'oxygène occupés par l'aluminium. Elle est facilement reconnaissable au microscope électronique car elle cristallise sous forme de petits cubes ou d'octaèdres Figure 21.

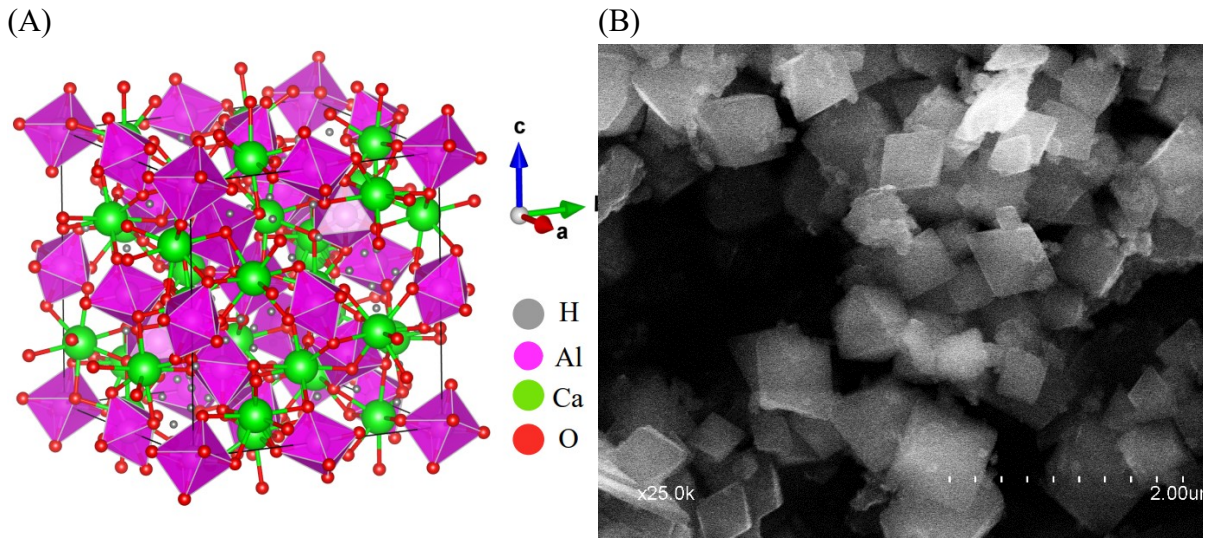


Figure 21 (A) Structure de la katoite représentée sous Vesta ; (B) Cristaux de katoite obtenus après hydratation du C_4AF pendant 7 jours

- **Ettringite :**

L'ettringite ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) est une phase AFt (Aluminium-Fer trisubstitué), signifiant qu'il y a trois groupements $CaXO_4$ (X : carbone ou soufre) pour un groupement $Ca_3Al_2O_6$.

Elle cristallise dans une structure hexagonale sous le groupe d'espace $P31c$ (N° 159). Ses paramètres de maille sont : $a = 11,229 \text{ \AA}$ et $c = 21,478 \text{ \AA}$ [Goetz-Neuhoeffer, 2006].

Sa structure est composée d'octaèdres $Al(OH)_6$ et de tétraèdres de $S(OH)_4$. Ces polyèdres s'organisent en forme de canaux parallèles à l'axe c et centrés sur les atomes d'aluminium (Figure 22 et Figure 23 A).

Macroscopiquement, l'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles suivant l'axe c (Figure 23 B).

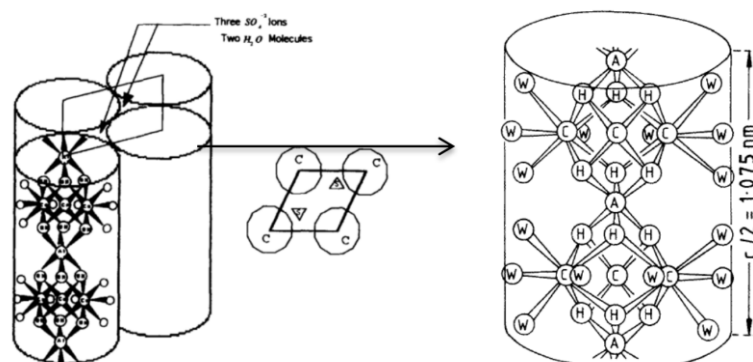


Figure 22 Canaux de l'ettringite [Taylor, 1997]

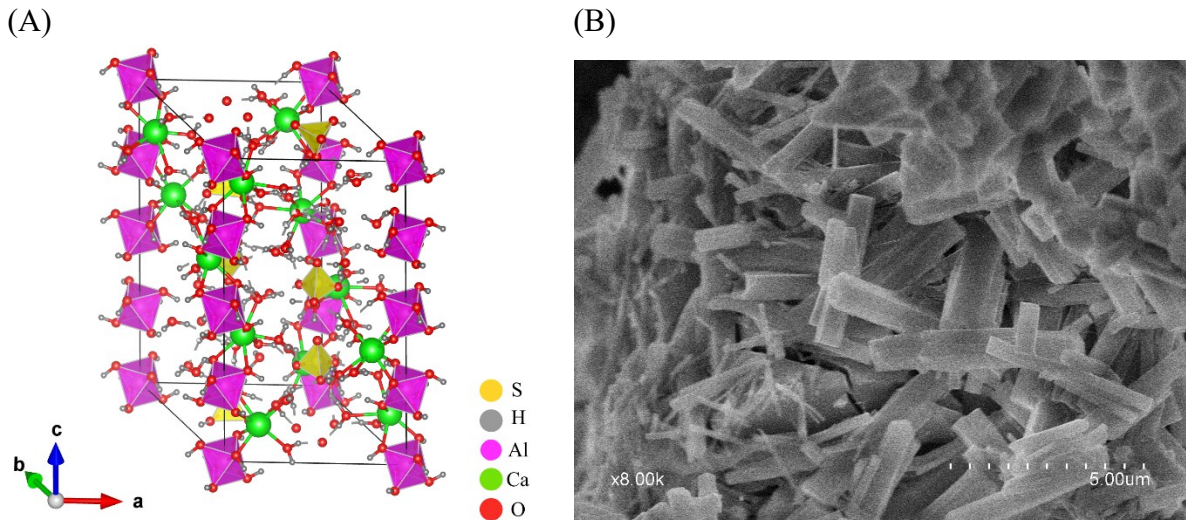


Figure 23 (A) Structure de l'ettringite représentée sous Vesta; (B) Ettringite observée au MEB

- **Monosulfoaluminate de calcium :**

Le monosulfoaluminate de calcium $C_4A\bar{S}H_{12}$ est une phase AFm (Aluminium-Fer monosubstitué). Elle cristallise dans le système trigonal et dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ (N° 148) [Allmann, 1977]. Ses paramètres de maille sont : $a = 5,7586 \text{ \AA}$ et $c = 26,7946 \text{ \AA}$ (PDF 01-083-1289). Sa structure est composée de feuillets d'octaèdres $Al(OH)_6$ séparés par des feuillets de calcium (Figure 24). Il est visible au MEB sous forme de plaquettes hexagonales.

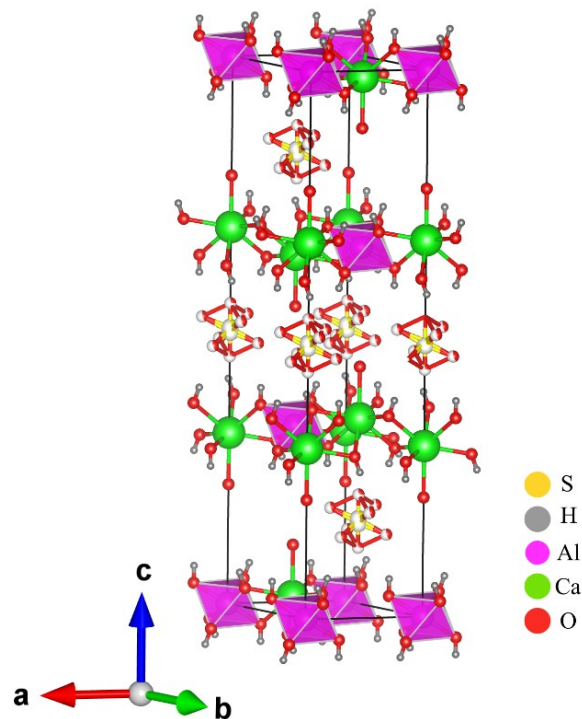


Figure 24 Structure du monosulfoaluminate de calcium représentée sous Vesta

- **Hemicarboaluminate de calcium**

L'hémicarboaluminate de calcium $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{5,5}$ est une phase AFm. Elle cristallise dans le système trigonal et dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$ (N° 167) [Runcevski, 2012]. Ses paramètres structuraux sont : $a = 5,7757 \text{ \AA}$ et $c = 48,812 \text{ \AA}$ (PDF 00-041-0221). Sa structure en feuillets est formée par des plans de calcium et d'aluminium séparés par des plans de carbone et d'hydrogène, le tout ponté par les ions d'oxygène (Figure 25).

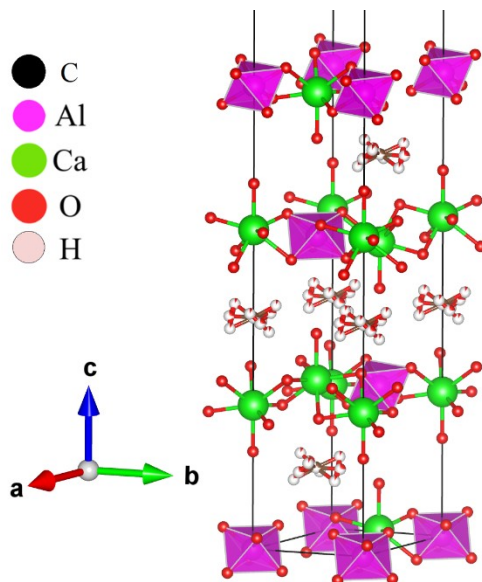


Figure 25 Structure de l'hémicarboaluminate de calcium représentée sous Vesta

- **Monocarboaluminate**

Le monocarboaluminate de calcium $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5$ est aussi une phase AFm. Elle cristallise dans le système triclinique et dans le groupe d'espace $P1$ (N° 1) [Francois, 1998]. Ses paramètres de maille sont : $a = 5,7747 \text{ \AA}$, $b = 8,4689 \text{ \AA}$, $c = 9,923 \text{ \AA}$, $\alpha = 64,77^\circ$, $\beta = 82,75^\circ$ et $\gamma = 81,43^\circ$ (PDF 01-087-0493). Sa structure est similaire à celle de l'hémicarboaluminate de calcium, elle est également formée de feuillets d'aluminium et de calcium séparés par des feuillets de carbone et d'hydrogène, le tout ponté par les ions d'oxygène (Figure 26).

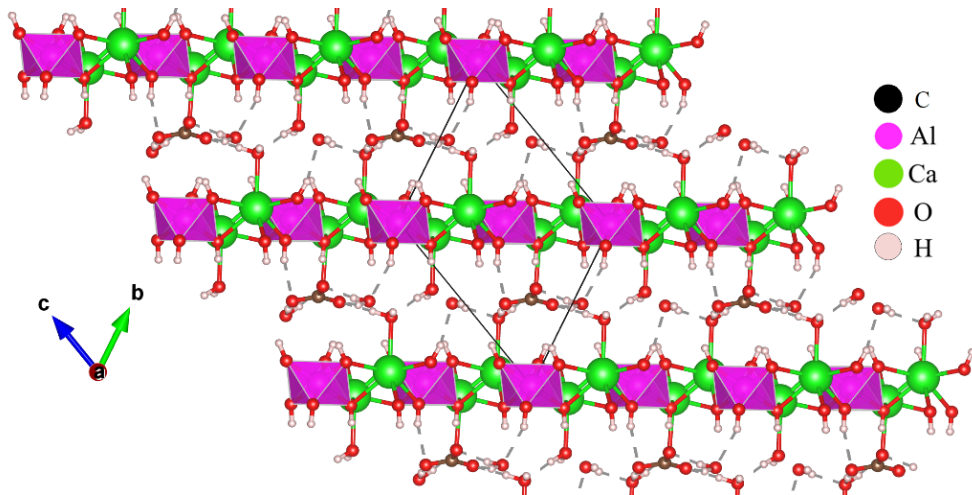


Figure 26 Structure du monocarboaluminate de calcium représentée sous Vesta

4.4.6 Incorporation du fer dans les hydrates

Il est difficile de quantifier le taux d'incorporation du fer dans les hydrates avec les techniques usuelles (DRX, microscope électronique, Raman). La suite de ce paragraphe présente une revue les différents hydrates du ferrite et de leur possible incorporation du fer.

- **Fe(OH)₃ :**

Dans la littérature cimentière sur l'hydratation du ferrite, la très grande majorité des études montre l'existence d'un gel, Fe(OH)₃. Aussi appelé « ferrihydrite », il est invisible aux rayons X et il contiendrait en grande partie du fer. Ce gel est aussi présent dans les boues issues de l'exploitation du minerai de fer et est uniquement stable pour des pH basiques. Les études sur le sujet n'attribuent pas de stœchiométrie définie au ferrihydrite, dont la cristallinité peut varier [Carlson, 1981] [Manceau, 1993]. Par diffraction des rayons X, les bandes caractéristiques de l'amorphe se situent autour de 2,5 et 1,5 Å⁻¹. Emanuelson [Emanuelson and Hansen, 1997] [Emanuelson, Hansen, , 1997] parle de « pseudomorphe » invisible aux rayons X de formule CF₂H_x.

- **C₂AH₈ et C₄AH₁₉ :**

L'étude la plus poussée sur l'incorporation du fer dans C₂AH₈ et C₄AH₁₉ est celle d'Emanuelson [Emanuelson and Hansen, 1997]. Dans les premiers instants de l'hydratation du C₄AF en eau pure, il mesura par pointé EDX la formation de C₄AH₁₉ très peu substitué en fer et la formation de C₂FH₈. Les autres auteurs parlent le plus souvent des solutions solides C₂(A,F)H₈ et C₄(A,F)H₁₉ sans aller plus loin.

- **C₃AH₆ :**

L'incorporation du silicium dans la katoite a fait l'objet d'un certain nombre d'études [Rickerby, 2015] [Pertlik, 2003], ce qui n'est pas le cas du domaine C₃AH₆ - C₃FH₆ qui a bénéficié de beaucoup moins d'attention. Les travaux de Dilnesa [Dilnesa, Lothenbach, , 2014] ont montré l'absence de la solution solide C₃AH₆ - C₃FH₆ après 3 ans à 20°C. Roger [Rogers, 1977] montre qu'à 110-180°C, le fer dans la katoite rend cette dernière instable, elle se décompose en C₃AH₆, en hématite et en portlandite.

Cependant, l'incorporation du fer dans la katoite issue de l'hydratation du ferrite a été très souvent confirmée, avec un rapport atomique Al/Fe toujours inférieur à celui du ferrite hydraté [Carlson, 1964] [Carlson, 1966] [Cuesta, 2015] [Emanuelson and Hansen, 1997] [Fortune, 1983] [Fukuhara, 1981] [Gollop, 1994] [Jones, 1945] [Meller, 2004] [Perez, 2002].

L'étude la plus complète sur l'incorporation de fer dans la katoite a été réalisée par Taylor [Taylor, 1997], ce qui a mené à l'écriture d'une formule empirique qui permet d'estimer la proportion de fer et de silicium à partir du paramètre de maille (équation 33). Cette formule a été utilisée par Gollop [Gollop, 1994] pour caractériser la katoite d'un ciment SR.

$$a = 11,71 + 0,16 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0,144 \text{ H}_2\text{O} (\text{Å}) \quad (33)$$

où : $\text{Fe}_2\text{O}_3 = x$ et $\text{H}_2\text{O} = y$ dans $\text{C}_3\text{A}_{1-x}\text{F}_x\text{S}_{3-y/2}\text{H}_y$

- **Ettringite :**

Contrairement à la katoite, peu d'auteurs se sont posés la question de l'incorporation du fer dans l'ettringite. Emanuelson [Emanuelson and Hansen, 1997] confirma par des mesures EDX l'incorporation du fer dans l'ettringite suite à l'hydratation du ferrite, de formule $\text{Ca}_6[\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Fukuhara [Fukuhara, 1981] estima que la réaction la plus plausible produit une ettringite substituée à 25% en fer.

Les travaux les plus complets ont été réalisé par Renaudin [Renaudin, 2007] et Möschner [Möschner, 2009]. Ce dernier montra que la solution solide n'est pas continue : il existe une lacune de miscibilité pour $x = 0,3 - 0,6$ où x est le coefficient qui intervient dans la formule chimique $\text{Ca}_6[\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

- **Monosulfoaluminate de calcium :**

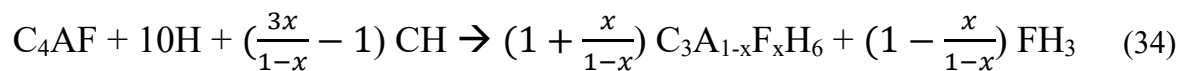
La solution solide du monosulfoaluminate de calcium n'est pas continue et il existe une lacune de miscibilité du fer pour $x = 0,45$ à $0,95$ où x est le coefficient qui intervient dans la formule chimique $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [Dilnesa, 2012]. Comme pour l'ettringite, des mesures par EDX ont permis de confirmer l'incorporation d'une partie du fer dans le monosulfoaluminate de calcium de formule $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [Emanuelson and Hansen, 1997].

- **Monocarboaluminate et monocarboferrate**

Le monocarbaluminate (Mc-Al) existe aussi sous forme de monocarboferrate (Mc-Fe), avec une stœchiométrie en eau différente : $\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}(\text{OH})(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_6$. Les récents travaux de Dilnesa [Dilnesa, 2011] ont montré qu'il n'existe pas de solution solide entre le Mc-Al et le Mc-Fe.

- **Effet de la solution sur l'incorporation du fer dans les hydrates :**

L'incorporation du fer dans les hydrates est très dépendante du milieu réactionnel. Plusieurs auteurs [Emanuelson and Hansen, 1997] [Emanuelson, Hansen, , 1997] [Fortune, 1983] observèrent que les hydrates obtenus en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou de C_3S possèdent une proportion en fer plus élevée que les hydrates obtenus en eau pure. Ce sont les travaux de Perez [Perez, 2002] qui ont démontré que la quantité de fer dans les hydrates est dépendante de la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponible. En effet et de manière simplifiée, la réaction d'hydratation globale du ferrite (C_4AF) en eau pure peut s'écrire (équation 34) :

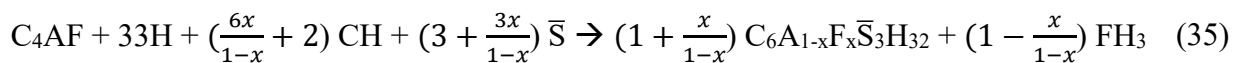


où x est compris entre 0 et 0,5.

Pour x compris entre 0 et 0,25, il n'y a pas de portlandite (CH) au départ, elle se retrouve comme produit de l'hydratation : l'incorporation en fer est faible.

Pour x compris entre 0,25 et 0,5, il y a de la portlandite comme réactif : l'incorporation du fer est beaucoup plus importante.

Un raisonnement similaire peut être appliqué à l'hydratation du C_4AF en présence de sulfates (équation 35) :



où x est compris entre 0 et 0,5.

5 Conclusion

Ce premier chapitre fut consacré à l'étude bibliographique du ciment Portland puis à l'état des connaissances sur le ferrite de calcium et ses réactions d'hydratation.

Le ciment Portland est un liant hydraulique très utilisé qui résulte de la cuisson de calcaire et d'argile. La cuisson en continu de ce matériau à une température très élevée (1450 °C) et les

matières premières naturelles employées en font un matériau unique et le rendent difficilement reproductible en laboratoire.

Les hydrates formés et plus particulièrement le monosulfoaluminate de calcium et l'ettringite sont sensibles aux sulfates présents dans l'environnement, ce qui pose des problèmes d'emploi du ciment et de durabilité. L'origine de ces hydrates est l'aluminium contenu dans le C_3A et le ferrite de calcium. La relation entre la durabilité face à l'attaque sulfatique et la proportion de C_3A du ciment a été établie mais la question du rôle du ferrite se pose toujours.

Le ferrite de calcium, de formule $Ca_2Al_xFe_{2-x}O_5$, est un aluminat de calcium qui contient la majorité du fer du ciment Portland. Son mécanisme d'hydratation très similaire à celui du C_3A , ce qui en fait un suspect potentiel responsable du manque de durabilité de certains ciments. Il est connu que la réactivité du ferrite de calcium est proportionnelle à la quantité d'aluminium qu'il contient. Cependant, le rôle du fer dans les anhydres et les hydrates est mal connu et est toujours l'objet de débats au sein de la communauté.

Le ferrite de calcium étant une des phases principales du ciment Portland, la compréhension de sa cristallographie et de sa réactivité est indispensable afin de mieux prévoir les comportements macroscopiques de durabilité. La suite de l'étude portera donc sur les méthodes de caractérisation employées pour étudier le ciment Portland, le ferrite et ses hydrates. Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de la cristallographie précise du ferrite de quatre ciments SR. Pour finir, le dernier chapitre portera sur la réactivité du ferrite dans différents milieux réactionnels. Des expériences de durabilité sur mini-éprouvettes ont aussi été réalisées afin d'étudier le comportement du ferrite à moyen terme.

Chapitre 2 – Méthodes expérimentales

Introduction

Ce chapitre est consacré aux différentes méthodes expérimentales employées dans cette thèse pour l'étude du ferrite de calcium et de sa réactivité.

La première partie du chapitre concerne les méthodes chimiques, en commençant par les divers protocoles de dissolution sélectives dont une explication du mécanisme de dissolution est proposée. La conductimétrie et la spectroscopie à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy – ICP - OES) sont ensuite présentées.

La deuxième partie est consacrée aux méthodes physiques de caractérisation : fluorescence X, diffraction des rayons X, microscopies et spectroscopie Mössbauer.

1 Préparation des échantillons

Avant de pouvoir étudier les différents clinkers, nos différents échantillons doivent être broyés à une taille nominale inférieure à 40 μm . Pour cela, à partir des 50 kg de chaque clinker prélevé en cimenterie, on réalise une réduction quantitative et représentative à l'aide d'un quarteur, en fait un «diviseur à lames» à seize couloirs, dispositif normalisé afin d'obtenir un échantillon représentatif.

L'échantillon obtenu de 2 kg environ, est ensuite concassé à une taille nominale inférieure à 2,5 mm en utilisant un concasseur à mâchoires puis à nouveau échantillonné à l'aide d'un quarteur dix-huit couloirs afin d'obtenir environ 500 g de clinker concassé.

Ces 500 g sont ensuite broyés à une taille nominale inférieure à 40 μm à l'aide d'un broyeur à anneau en carbure de tungstène (broyeur Sodémi).

2 Dissolutions sélectives

1.1 Dissolution des phases silicatées

2.1.1 Historique

L'étude cristallographique de la phase interstitielle du clinker (C_3A et ferrite) est très difficile à partir d'un clinker brut. Cette phase ne représente qu'environ 20 % en masse du clinker et les cristaux de ferrites et de C_3A sont de tailles micrométriques imbriqués entre eux. Il est donc primordial d'isoler cette phase de nos échantillons pour pouvoir l'étudier.

Du fait de leur intrication, il est très compliqué de séparer les différentes phases du clinker par des méthodes physiques [Yamaguchi, 1968], il faut donc passer par des moyens chimiques. La manière la plus simple est de dissoudre les phases silicatées par une attaque sélective.

Les premiers essais de dissolution sélective furent réalisés à l'acide borique et au citrate d'ammonium, cités dans [Trivino Vazquez, 1971].

Aujourd'hui, les trois méthodes utilisées pour dissoudre les phases silicatées sont les méthodes à l'acide maléique [Adams, 1978] [Giroto, 2020] [Mander, 1974] [Plowman, 1984] [Struble, 1985] [Tabikh, 1971], à l'acide nitrique [Le Saoût, 2011] [Stutzman, 1996] et à l'acide salicylique. Cette dernière est la plus employée dans la littérature. Elle est aussi appelée SAM, pour « Salicylic Acid and Methanol ».

Nous avons utilisé de préférence cette méthode car elle est quantitative, c'est-à-dire que la quantité de phase interstitielle récupérée correspond à la quantité réelle, ce qui n'est pas le cas de l'acide nitrique qui dissout une partie du ferrite. La méthode à l'acide maléique a été jugée moins fiable à mettre en œuvre car l'apparition d'un gel gêne la filtration [Struble, 1985]. L'aspect quantitatif du protocole SAM est très intéressant car il permet par une méthode chimique simple de déterminer les proportions de silicates de calcium et d'aluminates. Couplée à la DRX et aux formules de Bogue, cette méthode permet d'améliorer la précision pour la quantification des phases anhydres.

La méthode SAM est employée pour dissoudre le C_3S , le C_2S et la chaux libre du ciment Portland et ainsi extraire la phase interstitielle (C_3A et ferrite), le quartz et le périclase. Le résidu obtenu après dissolution est appelé « insoluble salicylique ».

Cette méthode fut pour la première fois employée par Takashima en 1958 et décrite dans l'article de Trivino [Trivino Vazquez, 1971]. La théorie qui pourrait expliquer ces attaques est mal connue, et cette méthode fut plutôt obtenue par tâtonnements successifs avec plusieurs acides et solvants. Néanmoins, le choix du solvant et de l'acide n'est pas dû au hasard. En effet, afin d'éviter l'hydratation des phases du ciment, ce protocole doit se faire en milieu non-aqueux. Le méthanol est un bon solvant pour cette technique car plus polaire que l'éthanol, permettant ainsi une meilleure dissolution des silicates. L'acide salicylique est un acide faible et l'utilisation d'un acide plus fort aurait pour effet d'attaquer la phase interstitielle. De plus, l'acide salicylique est très soluble dans le méthanol ($\sim 400 \text{ g.kg}^{-1}$ à 15°C).

Même si le principe reste le même, le mode opératoire de la méthode SAM change beaucoup en fonction des publications. Le Tableau 6 donne une liste non-exhaustive des modes opératoires de la littérature.

Tableau 6 Principaux protocoles SAM (MeOH : méthanol)

SaH (g)	MeOH (ml)	Concentration (g/L)	Clinker (g)	Macide / Mclinker	Temps agitation	Fritté/filtre	Rinçage	Séchage	Référence
7	40	175	1	7	1 h	Filtre porosité 3	3X20 mL MeOH	110°C	[Schwartz, 1971]
10-15 et 20	300	33, 50 et 66	5	3	2 h	sinterglass filter	MeOH	90°C	[Hjorth, 1971]
7	40	175	1	7	60 min	Fritté n°4	5ml 16 fois MeOH	30 min à 75°C puis 10 min dans un dessiccateur	[Trivino-Vasquez, 1983]
9	35	257,14			30 min	Buchner papier sans cendres Laisser reposer 15 min	MeOH		[Struble, 1985]
20	300	66,67	5	4	2 h	Filtre 0,45 µm. Laisser reposer 15 min	MeOH	90°C	[Stutzman, 1996]
20	300	66,67	5	4	2 h	Filtre 0,45 µm. Laisser reposer 15 min	MeOH	100°C	[Stutzman, 2002]
20	300	66,67	5	4	2 h	Filtre 0,45 µm	MeOH	60°C	[Stutzman, 2010]
14	75	186,67	2	7	1 h	NS	NS	70°C 1 h	[Signes-Frehel, 1996]

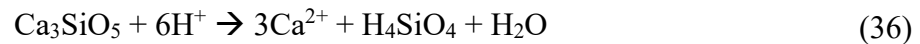
On remarque que la concentration d'acide dans le méthanol varie énormément d'une publication à l'autre, de même que la masse d'acide par rapport à la masse de clinker. Le tableau recense aussi les détails du mode opératoire (temps de mélange, T° de séchage etc.) car on observe une grande variabilité de ces paramètres en fonction des articles. Ces paramètres sont pourtant très importants et peuvent grandement influencer le résultat de l'attaque, notamment la température de séchage et le temps de mélange de la solution. Avec une température de séchage du résidu trop élevée, au-delà de 65°C, il y a risque de décomposition du gypse [Stutzman, 2010]. Le temps de mélange est, lui aussi, important car la cinétique de dissolution de la bélite est plus lente que celle de l'alite. C'est cette différence de cinétique qui est utilisée par Gutteridge [Gutteridge, 1979] pour séparer le C₃S du C₂S.

2.1.2 Mécanisme réactionnel

Il n'existe pas de littérature expliquant les mécanismes réactionnels précis de la dissolution des silicates de calcium par l'acide salicylique. Cependant, la dissolution des ortho silicates en milieu acide a été étudiée et montre la formation de H₄SiO₄ [Crundwell, 2014].

Les quatre réactions bilan des dissolutions peuvent être écrites de la façon suivante (équations 36 à 39).

Pour l'alite :

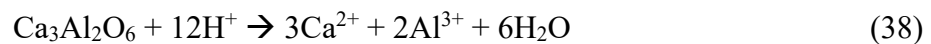


Pour la bélite :

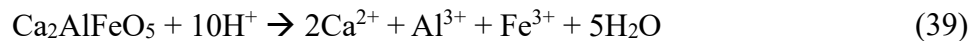


Si l'on considère la dissolution des aluminates de calcium, on peut alors écrire :

Pour le C₃A :



Pour le ferrite :



Les réactions ci-dessus sont empiriques et données à titre indicatif car seule la bélite a fait l'objet d'une étude approfondie par Runje et Bezjak [Runje, 1984]. En effet, leurs résultats permettent de valider la consommation de 4 moles d'acide pour dissoudre une mole de bélite. Ils ont aussi montré que le polymorphe α se dissout plus rapidement que les polymorphes β et γ . Contrairement aux pâtes de ciment dont le pH est très basique, nous sommes ici en milieu acide et il n'y a pas ou très peu d'hydroxydes.

Hjorth, Laurén [Hjorth, 1971] et Gutteridge [Gutteridge, 1979] ont montré que l'alite se dissolvait plus rapidement que la bélite lors du protocole SAM et que la vitesse de dissolution dépend très fortement de la concentration en acide dans la solution. Il est donc possible d'obtenir un insoluble riche en bélite en limitant le temps de mélange et la concentration. Pour 5 g de clinker, ils proposent de diluer dans 300 ml de méthanol 5 fois la masse d'alite donnée par la formule de Bogue en acide salicylique et de laisser agir pendant 30 minutes.

Les aluminates se dissolvent peu dans la solution SAM. Environ 4,6% du C₃A et 2,4% du C₄AF sont dissous [Schwartz, 1971], ce qui est probablement due à une cinétique de dissolution très lente.

2.1.3 Protocole

Deux protocoles SAM ont été utilisés. Le premier protocole est appliqué au Centre Technique de Guerville (CTG – Italcementi). 70 g d'acide salicylique sont mis en solution dans 400 mL de méthanol auquel 10 g de clinker sont ajoutés. La solution est agitée pendant 1 h. Le résidu est lavé 3 fois avec 10 mL de méthanol puis séché 3 heures à 105 °C.

Le deuxième protocole utilisé est celui du NIST, le plus utilisé actuellement [Stutzman, 2016]. Les quantités d'acide et de clinker ont été ajustées pour obtenir la meilleure dissolution sélective. Par ailleurs, la température de séchage n'excède pas 65°C et évite donc la déshydratation du gypse. La particularité de ce protocole est l'usage d'un filtre en nylon d'une porosité de 0,45 µm qui permet ainsi de récupérer la totalité du ferrite, ce que ne permet pas un fritté (Figure 27). Ce protocole précise l'utilisation d'un récipient fermé lors du mélange, ce qui permet d'éviter la contamination de la solution par l'eau de l'atmosphère, et ainsi l'hydratation du clinker. Ce mode opératoire est utilisé de manière récurrente dans la littérature récente [Dilnesa, Wieland, , 2014] [Lalan, 2016].



Figure 27 Montage de filtration lors du protocole SAM

2.1.4 Protocole à l'éthanol

Le problème principal du protocole de dissolution sélective SAM est l'utilisation du méthanol. En effet, le méthanol est très toxique et nécessite des précautions d'emploi très contraignantes (hottes spécialisées, EPI), les laboratoires et les entreprises cherchent donc à limiter son usage.

Nous avons réalisé des essais en remplaçant le méthanol par de l'éthanol, qui se sont montrés très concluants. Néanmoins, pour atteindre la dissolution complète il faut allonger le temps de mélange à 24h. Cet allongement est plus contraignant, mais permet d'éviter l'utilisation du

méthanol toxique. Ce protocole à l'éthanol reprend les concentrations en acide et clinker de Stutzman [Stutzman, 2010], données dans le Tableau 7.

Tableau 7 Protocole de dissolution des silicates à l'éthanol

SaH (g)	EtOH (ml)	Concentration (g/L)	Clinker (g)	Macide / Mclinker	Temps agitation	Couvercle durant mélange	Fritté/filtre	Rinçage	Séchage
20	300	66,67	5	4	24 h	Oui	Filtre 0,45 μm	EtOH	2h à 65°C

2.2 Dissolution à l'acide nitrique

Le protocole de dissolution à l'acide nitrique permet de dissoudre les silicates de calcium et le C₃A du clinker et de laisser un résidu riche en ferrite, en périclase, en quartz et en sulfates. Le protocole utilisé est celui décrit par le NIST [Stutzman, 2010] : 10 grammes de clinker broyé sont mélangés dans 500 mL d'une solution à 7% d'acide nitrique pendant 30 minutes. Le solvant utilisé est le méthanol. La solution d'acide nitrique fut préparée à partir d'une solution à 69% EMSURE.

2.3 Dissolution des aluminates – KOSH

La dissolution KOSH (KOH et sucrose), permet de dissoudre les aluminates de calcium et de récupérer un insoluble très concentré en silicates de calcium et en phases mineures.

Le protocole employé est celui décrit par le NIST [Stutzman, 2010] :

- 7,5 g de KOH et 7,5 g de sucrose sont mélangés dans 75 mL d'eau.
- Le mélange est porté à une température de 95°C
- On ajoute 2 g de ciment que l'on laisse dans la solution une minute
- Filtrer sur Büchner
- Rincer le résidu avec de l'eau, puis avec un alcool anhydre
- Sécher le résidu à 100 °C, puis le stocker dans un dessiccateur.

Il est très vivement conseillé de réaliser la dissolution KOSH sur des clinkers broyés à une taille nominale inférieure à 80 microns. Une taille trop petite conduit à des difficultés très importantes lors de la filtration. Aussi, le temps de mélange ne doit pas excéder 1 minute, sinon le filtre risque de se colmater. L'utilisation d'un filtre 0,45 microns est conseillée par le NIST, mais un filtre en papier de filtration rapide a montré une très bonne efficacité, et permet d'éviter le colmatage.

2.4 Dissolution des sulfates et du C₃A

La dissolution SAM ne permet pas de dissoudre les sulfates ni le C₃A, il faut donc s'en débarrasser afin de pouvoir étudier la réactivité intrinsèque du ferrite.

Il existe à notre connaissance trois protocoles pour dissoudre le C₃A. Le premier utilise de l'eau bouillante (Takashima, décrit dans Trivino Vazquez [Trivino Vazquez, 1971]), le second est le protocole à l'acide nitrique décrit précédemment et le dernier est le protocole de Leibina utilisant une solution de 10% de sucrose [Leibina, 1969].

La dissolution des sulfates a bénéficié de moins d'attention car il n'existe que deux protocoles. Le premier utilise le chlorure d'ammonium [Adams, 1978] et le second, de Triviño [Trivino Vazquez, 1971], utilise l'acide acétique.

Contrairement au protocole de Adams, le protocole de Triviño est employé dans l'objectif de dissoudre les sulfates dans un ciment SR afin d'étudier le ferrite, nous avons donc choisi ce dernier pour notre étude.

Nous avons légèrement modifié son protocole pour permettre une meilleure dissolution des sulfates et du C₃A.

- 2,5 g d'insoluble salicylique est mélangé 15 minutes dans une solution à 1N d'acide acétique.
- Filtrer sur Büchner avec un filtre whatman N°1
- Rincer à l'éthanol anhydre
- Sécher le résidu à 65°C jusqu'à masse constante.

3 Protocole de synthèse des ferrites

Le protocole de synthèse a été réalisé par essai-erreur en ajustant les paramètres. Les différentes synthèses ont été réalisées par mélange stœchiométrique de CaCO₃ (AnalaR NORMAPUR, VWR), Al₂O₃ (≥98%, Sigma-Aldrich) et de Fe₂O₃ (≥95%, Sigma-Aldrich), cuit 2 fois 2h à 1350°C avec broyage manuel intermédiaire dans un mortier en agate.

L'homogénéisation des réactifs est très importante car la synthèse se réalise en voie solide. Des inhomogénéités conduisent à la formation de phases d'aluminates non désirées, le plus souvent C₃A, krotite (CA) et C₁₂A₇.

4 Conductimétrie

La conductimétrie est la technique qui permet de mesurer la conductivité d'une solution. Le principe est basé sur la mesure de la différence de potentiel entre deux plaques conductrices immergées dans la solution, à l'aide d'une cellule de conductimétrie. Cette différence de tension est ensuite transmise au conductimètre qui va la relier à la conductivité de la solution, qui s'exprime en S/m.

La conductivité de la solution dépend des concentrations et des types des espèces conductrices. On peut ainsi suivre la dissolution des phases anhydres et les précipitations d'hydrates. La conductivité molaire de l'ion OH^- ($\lambda_0 = 19,8 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) et sa concentration étant supérieures à celles des ions Ca^{2+} ($\lambda_0 = 11,9 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$) et Al^{3+} ($\lambda_0 = 18,3 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$), le suivi de la conductivité est donc très corrélé au pH. C'est donc une technique de choix pour l'étude de l'hydratation des ciments car elle permet de suivre en temps réel la réactivité des phases anhydres.

Nous utilisons une cellule Radiometer Analytical et un conductimètre MeterLab CDM210.

Avant de mesurer la conductivité de la solution, on étalonne au préalable le conductimètre à l'aide d'une solution KCl 0,1 mol/L (conductivité 12,88 mS/cm, 25°C).

Ces expériences sont réalisées à 25°C dans une enceinte avec circulation d'eau tempérée. Afin d'éviter au maximum la carbonatation de la solution, un flux d'azote circule dans l'enceinte (Figure 28).

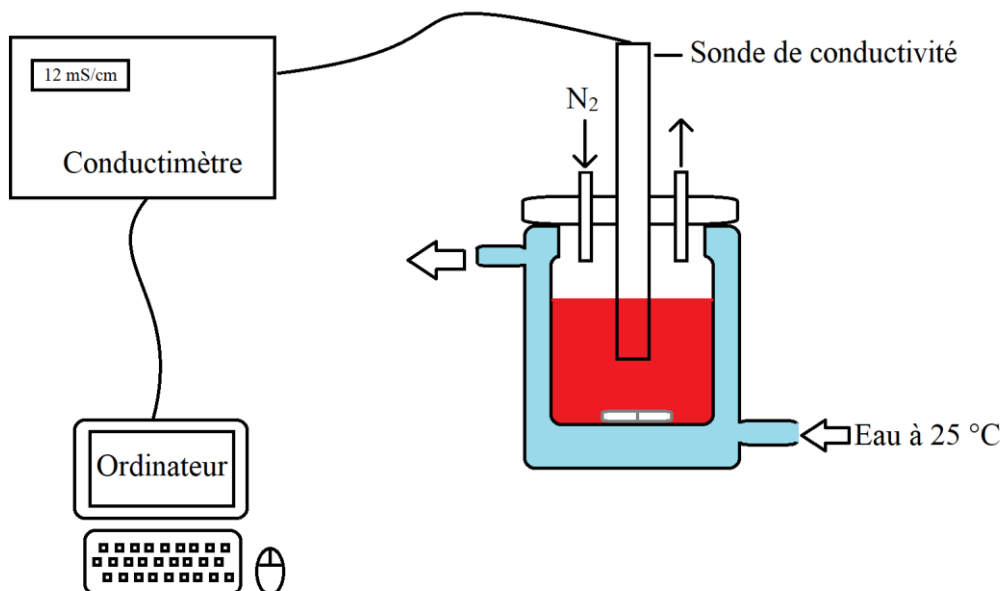


Figure 28 Montage de mesure de conductivité

5 ICP-OES

L'ICP-OES ou ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy), est une technique spectroscopique permettant de mesurer la concentration des atomes dans une solution. Elle est basée sur l'enregistrement du spectre d'émission de la solution après qu'elle soit passée dans un plasma.

La solution est prélevée grâce à une pompe puis passe dans un nébuliseur pour obtenir de très petites gouttelettes. Ces gouttelettes passent ensuite dans le plasma qui a pour effet d'exciter les atomes par une transition électronique vers une couche externe. Les atomes se désexcitent ensuite par retour de l'électron à son niveau initial, avec émission d'un photon UV-visible. L'analyse des raies d'émission permet ensuite de déterminer la concentration des espèces étudiées et nécessite un étalonnage préalable du spectroscope dans la gamme de concentrations de la solution.

L'ICP-OES est très utilisée pour l'étude de l'hydratation du ciment car elle permet de suivre l'évolution des concentrations des ions en solution en temps réel. Pour cela, le réacteur est connecté directement à l'ICP.

L'appareil utilisé est le 5110 Agilent Technologies (Figure 29).

Les échantillons sont acidifiés afin de pouvoir analyser les concentrations : on ajoute 0,21 ml de HNO₃ 69% à 10 ml de la solution à doser.

Les longueurs d'onde utilisées sont :

Ca : 445,478 nm et 643,907 nm

Al : 308,215 nm et 396,152 nm

S : 181,972 nm et 182,562 nm

La valeur de la concentration pour un ion est obtenue en faisant la moyenne des concentrations pour chaque longueur d'onde.



Figure 29 ICP – OES 5110 Agilent Technologies

6 Spectroscopie de fluorescence X

La spectroscopie de fluorescence X (SFX ou X-Ray Fluorescence en anglais) permet d'identifier et quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon pulvérulent.

C'est la technique d'analyse privilégiée des cimentiers car elle rapide (20 minutes) et permet de prédire les proportions des phases dans un clinker en utilisant les formules de Bogue (Chapitre 1). Elle se base sur la fluorescence des atomes soumis à un rayonnement X.

6.1 Principe de la méthode

La fluorescence des rayons X se produit lorsqu'un atome est excité par un photon X ou un électron de haute énergie et se désexcite en émettant alors un photon X de plus basse énergie. L'énergie du photon émis dépend de la nature de l'atome.

Le processus de fluorescence se déroule en deux étapes (Figure 30) :

- Le photon incident est absorbé par l'atome, ce qui a pour effet de l'exciter. L'excitation de l'atome éjecte alors immédiatement un électron des couches intérieures : c'est l'effet photoélectrique. Lorsque la source d'excitation est un photon, on appelle cet électron éjecté « photoélectron ». Le départ de l'électron crée une lacune comblée alors par le retour à l'état fondamental d'un électron d'une couche externe.
- Ce saut a pour effet soit émettre un électron Auger, soit d'émettre un photon X. Ces deux phénomènes sont en compétition. Les énergies du photon X ou de l'électron Auger dépendent des énergies des niveaux électroniques, et sont donc caractéristiques de l'atome émetteur.

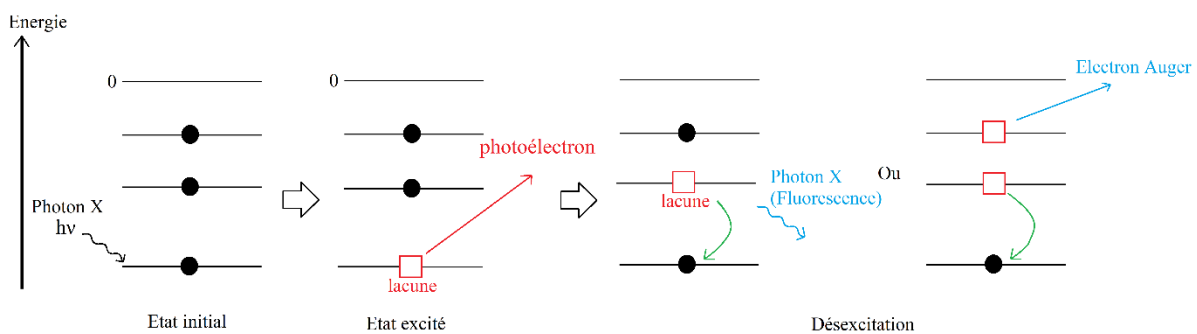


Figure 30 Schéma du processus de fluorescence X

Par ailleurs, les atomes légers ayant plus tendance à se désexciter en émettant un électron Auger qu'en émettant un photon, ils sont plus difficiles à détecter par analyse du rayonnement de fluorescence. C'est pourquoi cette technique est privilégiée pour les échantillons inorganiques. Le déplacement chimique d'une raie caractéristique d'un atome fournit également des informations sur l'environnement chimique de cet atome.

L'information utile ici est l'énergie des photons de fluorescence, dont la connaissance permet d'identifier et quantifier les atomes présents dans l'échantillon¹.

Il existe deux méthodes pour mesurer l'énergie d'un photon :

- Une méthode directe : c'est la technique EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) qui utilise un détecteur (silicium le plus souvent) pour mesurer l'énergie E des photons.
- Une méthode indirecte : c'est la technique WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) qui analyse la longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur (un assemblage de monocristaux) qui disperse angulairement les longueurs d'onde. L'application de la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) où d est un paramètre connu du monochromateur permet ainsi par une mesure de l'angle de déviation 2θ d'atteindre la longueur d'onde λ , c'est-à-dire l'énergie des photons de fluorescence $E=hc/\lambda$.

¹ Mais elle ne dit rien de la nature des phases dans lesquelles sont impliqué les atomes. C'est pourquoi c'est en général une analyse préalable effectuée avant toute autre analyse (DRX ou autre).

Les appareils que nous avons utilisés sont basés sur la technique WDS.

6.2 Conditions expérimentales

Les clinkers et les insolubles SAM ont été analysés à l'aide d'un spectromètre PANalytical MAGIC X PRO. Les insolubles AcA ont pour leur part été analysés à l'aide d'un spectromètre Bruker S8 TIGER.

Les clinkers et les insolubles SAM ont été conditionnés sous forme de perle. La perle est une pastille de verre, composée d'un mélange de tétraborate de lithium (66,5%) et de métaborate de lithium (33,5%). L'échantillon à analyser est coulé dans ce mélange puis refroidi rapidement. La perle permet de limiter les interactions de matrice et d'obtenir une relation linéaire entre l'intensité des rayons X émis par une espèce chimique et sa concentration. Nous avons utilisé le logiciel Super Q Manager pour le traitement des données.

Les insolubles AcA ont été analysés directement, sans passer par une perle.

7 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX ou XRD – X-Ray Diffraction) permet de sonder la structure cristalline d'un échantillon. Cette méthode est utilisée afin d'identifier, de quantifier et de caractériser les phases cristallines dans un échantillon. Elle est particulièrement adaptée à l'étude des clinkers car ces derniers sont composés uniquement de phases cristallines.

7.1 Principe de la méthode

7.1.1 Diffraction par un cristal

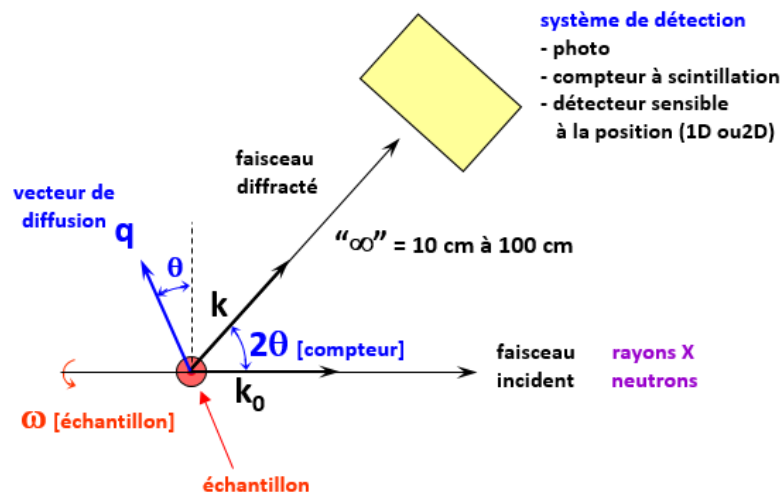


Figure 31 Dispositif expérimental

Chaque électron de l'échantillon irradié par une onde plane monochromatique $e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}$ diffuse une onde sphérique $\frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{r}$ dans toutes les directions. Sous cette forme, modéliser l'intensité diffusée par un cristal est un problème insoluble. La théorie cinématique, associée à l'approximation de Born permet d'aller plus loin. Dans ce cadre, on peut alors définir le facteur de forme des atomes, le vecteur de diffusion, associé à une transformée de Fourier puis pour un cristal le facteur de structure. Il devient alors possible de modéliser le problème, d'exprimer l'intensité des raies mesurées sur un diffractomètre et donc d'atteindre par ces mesures un certain nombre de paramètres du cristal, en particulier la géométrie de la maille et les positions atomiques.

Lors d'une expérience de diffraction avec un monocristal, la mesure de l'intensité de chaque raie de diffraction hkl oblige à amener en conditions de diffraction le nœud du réseau réciproque : on fait tourner le cristal de façon à faire coïncider le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ avec le vecteur du réseau réciproque $\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ et on positionne le compteur à l'angle de diffusion 2θ , ce qui signifie que le vecteur de diffusion est normal aux plans réticulaires (hkl) (Figure 31). Cela mène à la loi de Bragg (équation 40) :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (40)$$

7.1.2 Diffraction par une poudre

Une poudre est constituée d'un ensemble de cristallites, obtenus en broyant finement l'échantillon massif (diamètre 40 μm). Il s'agit d'obtenir ce qu'on appelle « une bonne poudre », non altérée par le broyage et pour laquelle la distribution d'orientation des cristallites est homogène.

A la différence du monocristal, il n'est pas nécessaire ici de faire tourner l'échantillon car pour chaque raie de diffraction hkl, il existera toujours une population de cristallites qui sera orientée en position de diffraction et chaque raie correspond à des cristallites différents. Mais l'intensité étant proportionnelle au volume irradié, on comprend la nécessité de l'homogénéité de la distribution d'orientation des cristallites. La condition de diffraction du monocristal qui est d'amener un nœud du réseau réciproque sur la sphère d'Ewald devient pour la poudre : la sphère de rayon q centrée sur l'origine du réseau réciproque doit posséder une intersection avec la sphère d'Ewald. Chaque raie de diffraction du diagramme de poudre est associée à cette sphère de rayon q dont chaque point correspond à une orientation donnée des cristallites en position de diffraction.

Lorsque l'orientation des cristallites n'est pas homogène, on parle alors de texture. Dans l'espace réciproque, cela signifie que la population des divers nœuds qui constitue les sphères

de rayon q n'est pas homogène. En cas de doute sur les intensités mesurées, il convient de vérifier l'homogénéité de la distribution de cristallites, c'est à dire d'analyser la texture. On procède de la façon suivante : la sphère de rayon q est explorée en faisant tourner l'échantillon et en maintenant le compteur (2θ) fixe. C'est ce qui est réalisé usuellement en faisant tourner l'échantillon sur lui-même. On peut éventuellement corriger une texture présente dans l'échantillon en faisant tourner celui-ci sur son axe, ce qui moyenne partiellement l'intensité.

7.1.3 Spécificité des rayons X

Dans le cas des rayons X, l'énergie des photons (keV) est très supérieure à celle des excitations du système (meV) et celles-ci ne sont pas « visibles » avec les rayons X. C'est pourquoi la diffraction des rayons X est élastique. Ce qui n'est pas le cas des neutrons.

7.2 Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld, développée en 1969 par Hugo Rietveld, est une méthode d'ajustement du diagramme de diffraction. C'est une méthode d'analyse de profil qui nécessite de connaître la nature des constituants et leurs structures cristallographiques (paramètres de maille, positions atomiques et occupations de sites). Le principe est de simuler le diagramme en calculant l'intensité y_{ci} en chaque point i du diagramme, en décrivant le bruit de fond (y_{bi}), la forme (Ω_{ik}), la position (2θ) et les intensités des raies de diffraction pour les différentes phases à l'aide des modèles structuraux. Le calcul est donné par l'équation suivante (équation 41) :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \sum_{k=k1}^{k2} j_{\Phi k} \cdot Lp_{\Phi k} \cdot O_{\Phi k} \cdot M \cdot |F_{\Phi k}|^2 \cdot \Omega_{i\Phi k} \quad (41)$$

où y_{ci} est l'intensité calculée au point i , y_{bi} est l'intensité du fond continu au point i , Φ est l'index de la phase, k est l'index de la réflexion contribuant au point i , S_{Φ} est le facteur d'échelle proportionnel au ratio de la phase Φ , j_k est la multiplicité de la k ème réflexion, Lp_k le facteur de Lorentz-polarisation, O_k est la correction d'orientation préférentielle de la k ème réflexion, M est le terme de correction d'absorption, $|F_k|$ est le module du facteur de structure de la k ème réflexion et Ω_{ik} est la fonction de profil de la k ème réflexion, calculée au point i .

Les paramètres des modèles sont ajustés par la méthode des moindres carrés jusqu'à obtenir le meilleur accord entre les diagrammes calculé y_{ci} et observé y_i (équation 42).

$$H = \sum_i w_i (y_i - y_{c_i})^2 \quad (42)$$

où H est la fonction à minimiser pendant l'ajustement, y_i est l'intensité observée au point i, y_{c_i} est l'intensité calculée et w_i est le poids affecté à l'intensité au point i.

La méthode de Rietveld est utilisée pour l'analyse quantitative de l'échantillon par ajustement du facteur d'échelle S_ϕ . Elle est aussi utilisée pour ajuster la microstructure, à travers la fonction de profil Ω_{ik} . Le facteur de structure F_k dépend de la nature chimique de l'atome au travers du facteur de diffusion atomique (équation 43) et de l'occupation. En ajustant le facteur de structure, il est donc possible de calculer la population d'un site entre deux atomes, à condition que les facteurs de diffusions des atomes soient éloignés.

$$F_{\phi k} = \sum_j \text{Occ}_j f_j \exp [2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp \left[\frac{-B_j (\sin^2\theta)}{\lambda^2} \right] \quad (43)$$

où Occ_j est l'occupation du site, f_j est le facteur de diffusion (de forme) de l'atome j, h k l sont les indices de Miller, x_j y_j z_j sont les coordonnées de l'atome dans la maille et B_j est le facteur de Debye-Waller.

Il existe différents facteurs d'accord de la méthode de Rietveld qui sont des indicateurs de la qualité de l'ajustement. Le facteur d'accord sur le profil le plus utilisé est le « résidu de profil pondéré » (R-weighted profile - Rwp), qui décroît avec l'ajustement (équation 44).

$$R_{wp} = \sqrt{\sum_i w_i (y_i - y_{c_i})^2 / \sum_i w_i y_i^2} \quad (44)$$

Le résidu de Bragg (R-Bragg) est un indicateur de la qualité du modèle structural (équation 45).

$$R_{Bragg} = \sqrt{\sum_k |I_k - I_k^{calc}| / \sum_k I_k} \quad (45)$$

où I_k est l'intensité mesurée de la phase k et I_k^{calc} est l'intensité calculée de la phase k.

Traitements des données

Nous avons utilisé le logiciel DIFFRAC.EVA (Bruker) pour réaliser l'identification des phases, préalable à l'analyse Rietveld. Les ajustements Rietveld ont été réalisés en utilisant le logiciel TOPAS (Bruker) qui utilise l'approche des paramètres fondamentaux [Cheary, 1992]. Les modèles structuraux sont reportés à l'annexe A.

Pour tous nos diffractogrammes, nous avons ajusté le facteur d'échelle de chaque phase, le déplacement de la hauteur de l'échantillon et le fond a été modélisé par un polynôme de Chebychev d'ordre 5 combiné à un terme en $1/X$. Pour chaque phase, les paramètres de maille et la taille de cristallite (L_{vol-IB}) ont été ajustés. Nous avons gardé constants les positions atomiques et les facteurs de Debye-Waller. L'orientation préférentielle a été corrigée par un algorithme de March-Dollase [Dollase, 1986] pour les réflexions 60-6 de l'alite <M3>, 300 de l'alite <M1>, 001 du monosulfoaluminate et 100 de l'ettringite.

Pour le ferrite et la katoïte, nous avons aussi ajusté les populations en fer et en aluminium des sites. De plus, un paramètre de contrainte (strain G) a été ajusté pour le ferrite.

7.3 Conditions expérimentales

Le diffractomètre utilisé pour réaliser les diagrammes de DRX est un diffractomètre Bruker D8 Advance (rayon de goniomètre = 280 mm). Il possède une géométrie dite Bragg-Brentano où l'échantillon est fixe alors que le détecteur et la source sont mobiles symétriquement ($\theta - \theta$) (Figure 32). Avec la géométrie de notre instrument, les cristallites sont en conditions de diffraction pour une raie hkl donnée lorsque les plans réticulaires (hkl) sont parallèles à la surface (q vertical, normal à la surface).

Les rayons X sont générés par une anticathode de cuivre qui émet principalement des rayons X de longueur d'onde $\lambda K\alpha_1 = 1,5404 \text{ \AA}$ et $\lambda K\alpha_2 = 1,5445 \text{ \AA}$. La radiation $K\alpha_2$ a une intensité deux fois plus faible que la radiation $K\alpha_1$. Le tube émet aussi des photons $K\beta$ de longueur d'onde $\lambda K\beta = 1,39222 \text{ \AA}$, qui ne sont cependant pas mesurés par le détecteur car ils y sont filtrés. Le générateur est alimenté avec une tension de 40kV et un courant de 40 mA.

Le faisceau incident divergent passe d'abord dans une fente de divergence dont l'ouverture règle la longueur irradiée de l'échantillon en fonction de l'angle d'incidence. La surface irradiée varie avec l'angle d'incidence θ , tandis que l'épaisseur irradiée augmente : le volume irradié reste le même. Le volume irradié constant est nécessaire pour que les intensités des diverses raies de diffraction soient comparables les unes aux autres.

Des fentes de Soller sont présentes sur le faisceau incident et diffracté. Elles sont composées d'un matériau très absorbant (Zr, Mo ou Ta pour un rayonnement au cuivre) et sont utilisées pour limiter la divergence axiale et ainsi réduire l'asymétrie des raies aux bas angles [Giacovazzo, 1995].

Ce diffractomètre est équipé d'un couteau qui permet d'éviter la diffusion de l'air et ainsi obtenir un meilleur rapport signal sur bruit aux bas angles. Il existe deux modes de fonctionnement pour ce couteau :

- Le mode couteau automatique, où le couteau se déplace automatiquement en fonction de l'angle du détecteur. Aux bas angles le couteau frôle l'échantillon pour obtenir la meilleure résolution, alors qu'aux grands angles le couteau est plus éloigné pour éviter qu'il bloque le faisceau. Ce mode est recommandé lorsque l'échantillon possède des raies aux bas angles.
- Le mode couteau fixe, où la hauteur du couteau est fixe. Ce mode permet lui aussi de limiter la diffusion de l'air. Il est utilisé quand l'échantillon ne possède pas de raies aux bas angles (première raie vers $2\theta = 12-15^\circ$).

Le mode utilisé pour la totalité des diffractogrammes est le couteau automatique car le ferrite et ses hydrates possèdent des raies de diffraction en dessous de 15° .

Le détecteur est un Linexeye XE-T 1D. C'est un détecteur unidimensionnel, qui permet de détecter simultanément les rayons X sur une plage angulaire de quelques degrés ($2\theta = 2,915^\circ$) et de diminuer ainsi radicalement le temps d'acquisition par rapport à celui d'un détecteur ponctuel. La plage spectrale de détection du détecteur est réduite, ce qui permet d'éviter la fluorescence du fer (vers $1,94 \text{ \AA}$) et de limiter la raie K_β ($1,39 \text{ \AA}$).

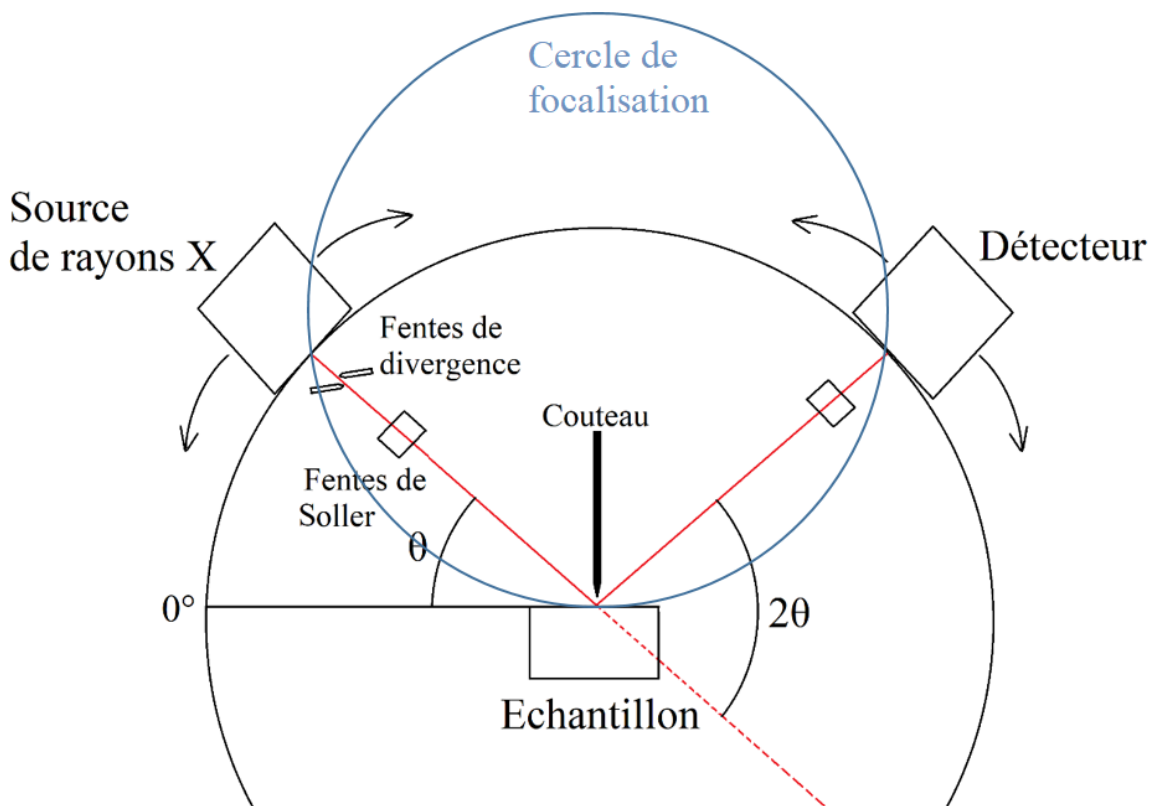


Figure 32 Montage d'un diffractomètre de poudre en géométrie Bragg Brentano (montage θ/θ)

Au lieu de remplir le porte échantillon de manière classique, par le dessus, en écrasant ainsi la poudre qui sera en contact avec les rayons X, un porte échantillon spécial qui se remplit par le dessous est utilisé (backloading) (Figure 33). Le but de cette manœuvre est de limiter les effets de texture qui peuvent apparaître par compression lors du remplissage. Certains composés du ciment hydraté possèdent des cristallites en forme de feuillets ou d'aiguilles (portlandite, ettringite, basanite) et sont très sensibles à l'empilement.

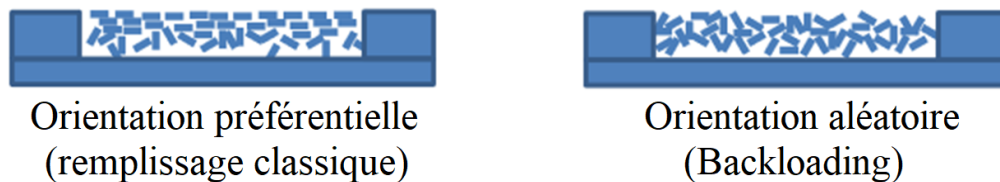


Figure 33 Orientation des grains lors d'un remplissage classique et par l'arrière

Conditions de mesure

Les échantillons anhydres, c'est-à-dire les clinkers et tous les insolubles ont été mesurés dans les conditions suivantes : 5 – 90°, 1 seconde par pas ; pas de 0,005°, fentes de Soller 1,6° en entrée ; 1,5° en sortie, couteau automatique, fentes de divergence de 0,4°. Ces conditions de mesure ont été optimisées pour ces matériaux.

Les échantillons hydratés ont été mesurés dans les conditions suivantes : 5 – 90°, 2 seconde par pas ; pas de 0,01°, fentes de Soller 1,6° en entrée ; 1,5° en sortie, couteau automatique, fentes de divergence de 0,4°. Toutes les mesures ont été réalisées à température et pression ambiante.

8 Microscopies

8.1 Microscopie optique

Les observations au microscope optique ont été réalisées avec le microscope Keyence VHX 1000 du Laboratoire de Mécanique du Solide (LMS) à l'Ecole Polytechnique. Afin de pouvoir visualiser correctement les échantillons, ils ont été préparés par le laboratoire Vicat en « section polie », c'est à dire coulés dans une matrice, puis polis.

8.2 MEB

La microscopie électronique à balayage MEB (SEM pour Scanning Electron Microscopy), est une technique de microscopie très précise permettant d'observer des objets de taille nanométrique. Cette technique courante est très utilisée pour l'étude des surfaces aussi bien d'objets massifs que de matériaux pulvérulents.

Son principe de fonctionnement est basé sur l'interaction électron-matière qui est assez semblable à l'effet photoélectrique décrit au paragraphe 6.1. Lorsqu'un électron primaire d'énergie E_0 pénètre à la surface d'un échantillon solide, différentes interactions peuvent se produire :

- Il peut ressortir de la cible après avoir subi plusieurs chocs élastiques ou quasi-élastiques avec une énergie proche de E_0 . On l'appelle électron rétrodiffusé.
- Il peut y avoir émission d'un électron secondaire : l'électron incident excite l'atome cible, qui se désexcite instantanément par émission d'un électron de valence, appelé électron secondaire. Par convention, le domaine en énergie des électrons secondaires est limité à 50 eV. C'est la détection de ces électrons qui va servir le plus souvent à l'imagerie. En effet, ces électrons de faible énergie sont produits à l'endroit où le faisceau d'électron touche la surface. Ils fournissent donc une information spatiale très précise et un rapport signal sur bruit élevé.
- Si l'électron incident est suffisamment énergétique, un électron secondaire de cœur peut être émis. Cela aura pour effet d'émettre un électron Auger ou un photon X lors de la désexcitation de l'atome.

Les électrons secondaires émis au point d'impact du faisceau fournissent des informations sur la topographie. L'échantillon est balayé par le faisceau d'électrons pour obtenir une cartographie complète de la zone étudiée. Il s'agit de l'imagerie en électrons secondaires, qui est le mode d'imagerie le plus courant.

Il est également possible de réaliser une imagerie en électrons rétrodiffusés. La résolution est moins bonne qu'en électrons secondaires mais cette imagerie permet d'obtenir un contraste chimique car le spectre énergétique de ces électrons va dépendre de la nature de l'échantillon. Cependant, le contraste chimique ne peut se faire que sur des échantillons plans car le contraste topographique est prépondérant.

L'émission de rayons X caractéristiques permet d'obtenir la composition chimique de la zone irradiée.

Le diamètre de la poire d'interaction des électrons, c'est-à-dire le volume d'échantillon dans lequel les électrons interagissent avec l'échantillon, est de l'ordre du micron (Figure 34) et les rayons X émis vont donc dépendre du contenu de cette poire. Cela peut mener à des biais

d'interprétation, surtout dans le cas de la brownmillerite des ciments car les cristaux sont submicroniques, et les électrons peuvent alors interagir avec les cristaux de silicates voisins.

Le microscope utilisé est un HITACHI S-4800 et les observations ont été réalisées sous une tension d'accélération de 10 kV et un courant de 10 μ A.

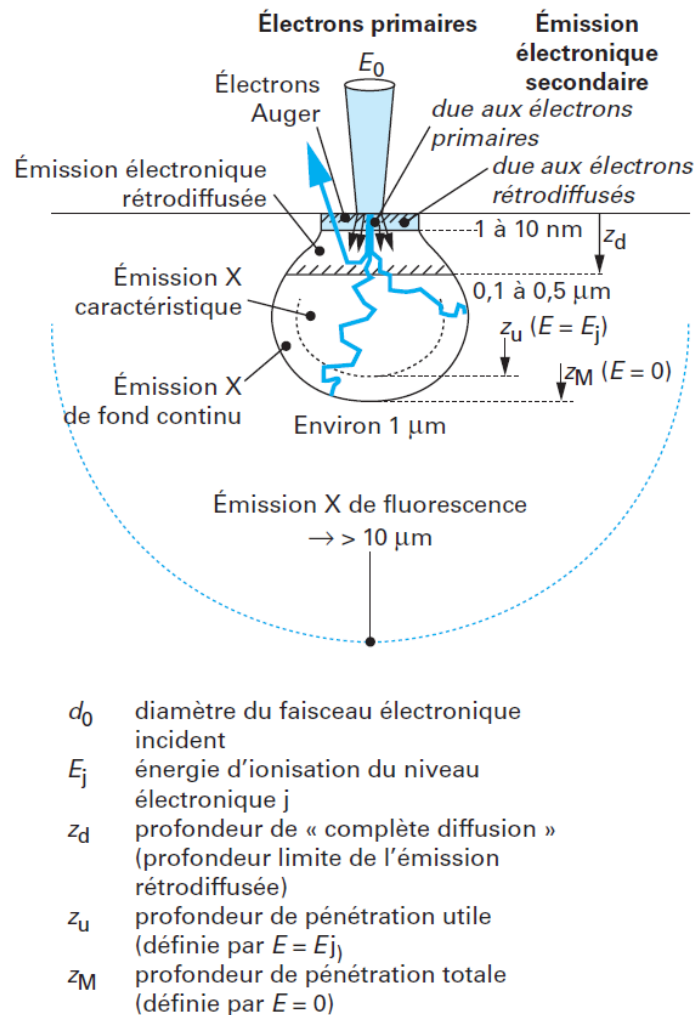


Figure 34 « Dimensions spatiales des différentes zones d'émissions électroniques et électromagnétiques ». [Ruste, 2009]

8.3 Microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing, aussi appelée microsonde électronique, (Electron Micro Probe Analysis - EPMA) est une technique de spectroscopie X utilisant les électrons pour exciter les atomes de l'échantillon. Le processus de génération des rayons X est cependant légèrement différent de celui de la spectroscopie de fluorescence X (SFX) discutée précédemment.

- Le faisceau d'électrons frappe l'échantillon, excite ses atomes et éjecte un électron de cœur de l'atome (comme pour la SFX). On l'appelle « électron secondaire » car la source de l'excitation est un électron.

- L'atome retourne à son état fondamental par un saut d'un électron d'une couche externe vers une couche interne avec, ici encore, soit l'émission d'un électron Auger, soit l'émission d'un photon X.

Comme la spectroscopie de fluorescence X, cette technique est peu sensible aux éléments légers.

La microsonde de Castaing possède deux avantages principaux face à la microscopie électronique à balayage :

- Poire d'interaction plus petite : la poire d'interaction de la microsonde de Castaing est de l'ordre du nanomètre, confirmant ainsi que la zone analysée est monophasique, on ne mesure pas les cristaux environnants.
- Analyse du spectre de fluorescence X par longueur d'onde (WDS) : cette analyse est plus précise que les capteurs en silicium, plus particulièrement pour les éléments mineurs.

L'analyse est réalisée sur des sections polies métallisées au carbone (couche de 10 nm). Le spectromètre utilisé est le CAMECA SX Five de la plateforme Camparis, Sorbonne Universités (Figure 35). Les conditions de mesure ont été optimisées au maximum pour réduire la poire d'interaction afin de mesurer uniquement des cristaux de ferrite. La tension et l'intensité utilisées sont 15 kV et 4 nA.



Figure 35 Microsonde de Castaing « SX Five » (CAMECA)

9 Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer, aussi appelée résonance gamma nucléaire, permet, par absorption des photons γ par un atome, d'étudier son environnement chimique.

Elle est basée sur « l'effet Mössbauer » (découvert par Rudolf Mössbauer [Mössbauer, 1958]) qui est l'absorption ou l'émission d'un photon gamma sans recul.

Pour la spectroscopie Mössbauer du fer 57, la source est constituée de ^{57}Co qui émet les photons γ de la transition de spins nucléaires $I=3/2$ vers $I=1/2$ (Figure 36). L'expérience consiste à déplacer la source à vitesse contrôlée, ce qui a pour effet de moduler par effet Doppler la fréquence des photons γ reçus par l'échantillon, ce qui permet un balayage en fréquence. On mesure alors la variation d'absorption des photons en fonction de cette fréquence. On observe des résonances lorsqu'on excite les niveaux hyperfins de l'échantillon.

Les champs électriques et magnétiques environnant les noyaux perturbent les niveaux hyperfins et donc l'absorption des photons. C'est pourquoi la spectroscopie Mössbauer est une source d'information sur l'environnement chimique du noyau sondé. Les interactions principales en spectroscopie Mössbauer sont :

- Le déplacement isomérique, noté δ . Il est dû à la différence de densité électronique entre le noyau de l'échantillon et le noyau de la source. Cela va se concrétiser par un déplacement des niveaux nucléaires, qui se traduit par un décalage de la bande d'absorption. Comme ce sont les électrons de cœur qui sont responsables de ce déplacement isomérique, il est donc très sensible à la coordinance, à l'état d'oxydation et à l'état de spin. Pour le fer, les valeurs typiques du déplacement isomérique se situent entre -0,2 et 0,2 mm/s dans les systèmes métalliques ; dans les oxydes tel que le nôtre, les valeurs vont de 0,1 à 0,6 mm/s pour Fe^{3+} et de 0,7 à 1,4 mm/s pour Fe^{2+} .
- L'interaction quadripolaire, notée ΔE_Q . Cette interaction résulte de l'asymétrie de la distribution de charge, qui induit une levée de dégénérescence du niveau nucléaire de l'absorbant. On observe la levée de dégénérescence en deux niveaux d'écart ΔE_Q , qui produit un doublet. Cette interaction est le reflet de la symétrie locale du noyau sondé. Elle permet donc de caractériser la déformation du site. Elle fournit des informations sur les populations des différentes orbitales, les phénomènes d'isomérisation et les structures des ligands. Si v_1 et v_2 ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) sont les positions des deux pics quadripolaires, $\Delta E_Q = v_2 - v_1$ et $\delta = v_1 \pm v_2/2$.
- L'interaction dipolaire magnétique B est l'interaction entre le moment magnétique nucléaire et le champ local. Cette interaction lève complètement la dégénérescence du niveau nucléaire et on observe de nombreuses raies. L'éclatement des raies étant proportionnel au champ local, on peut donc le mesurer, ainsi que son orientation.

Lors d'une transition de phase, l'environnement des atomes de fer est modifiée, ce qui modifie les champs locaux au niveau des noyaux. La spectroscopie Mössbauer permet donc de suivre une telle transition.

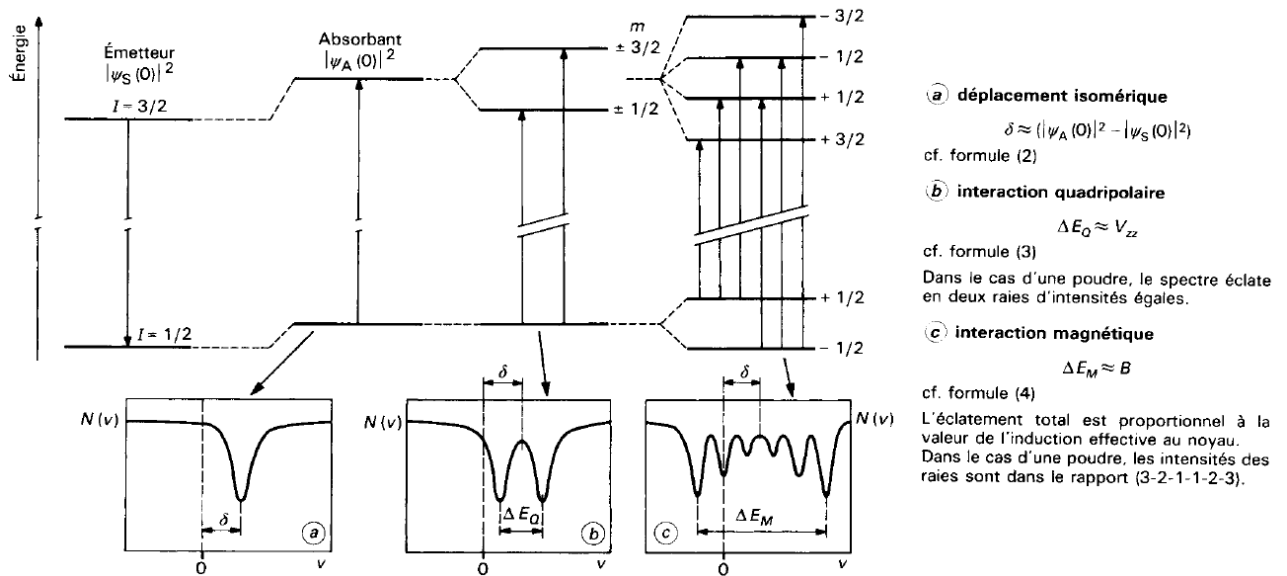


Figure 36 Spectres Mössbauer en fonction des interactions quadripolaire et magnétique [Eymery, 1994]

Pour notre étude, la spectroscopie Mössbauer nous a d'abord permis de vérifier l'état d'oxydation du fer. Puis l'ajustement des spectres permet de déterminer la répartition du fer dans les sites cristallographiques octaédriques et tétraédriques. La spectroscopie Mössbauer nous a ainsi permis d'étudier le comportement magnétique du ferrite en fonction de la température.

Les mesures ont été réalisées à l'institut Jean Lamour, en transmission, à température ambiante (300 K) et à basse température (15 K).

10 BET

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) permet de mesurer la surface spécifique d'un échantillon par physisorption d'un gaz (surface efficace par unité de masse). Cette méthode est utilisée pour les échantillons pulvérulents. Comme décrit dans le chapitre 1 - 3.6, la surface spécifique est une notion très importante dans le cas du ciment car elle correspond à la surface des grains pouvant réagir.

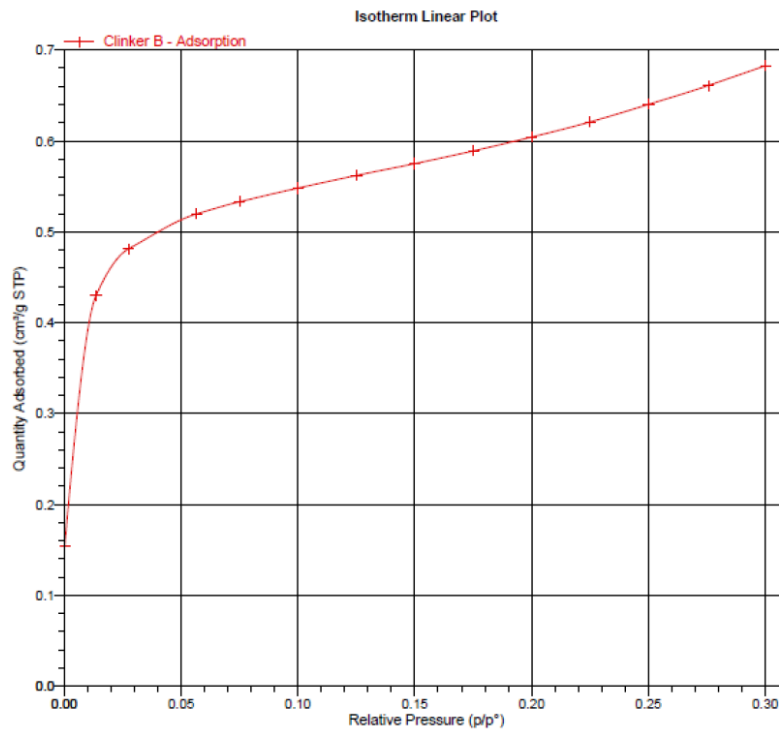


Figure 37 Isotherme d'adsorption du diazote sur le clinker B

La théorie de Brunauer, Emmett et Teller traite du phénomène d'adsorption physique des molécules de gaz à la surface d'un solide. La surface spécifique est obtenue par mesure de l'adsorption d'un gaz (Figure 37) par un échantillon de masse connue en faisant varier la pression à température constante.

L'équation dite BET dérivée de la théorie de Langmuir est mise sous une forme linéaire qui permet par mesure de la pente et de l'ordonnée à l'origine d'extraire les deux paramètres utiles : le volume adsorbé sur une monocouche et le paramètre qui caractérise l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé.

On utilise le plus souvent le diazote pour cette mesure. C'est ce que nous avons utilisé. Les mesures sont réalisées à -196 °C car c'est la température de liquéfaction de l'azote. Avant le mesure, les échantillons ont été dégazés 1 heure à 400 °C . L'appareil utilisé est un Micromeritics TriStar II couplé à un Micromeritics Smart VacPrep.

11 Granulométrie laser

La granulométrie laser est une technique permettant de mesurer la distribution de taille des particules d'un échantillon pulvérulent. Cette technique est complémentaire de la méthode BET car elle permet de directement mesurer la taille des grains, et donc de prédire l'hydraulicité.

Cependant pour appliquer cette méthode, il faut considérer que les grains sont sphériques, non poreux et opaques, ce qui n'est pas toujours le cas.

La granulométrie laser se base initialement sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer, qui relie l'intensité d'un rayonnement électromagnétique diffracté par une particule au diamètre de cette particule.

Les particules en suspension, dans l'air ou un liquide, passent devant un laser. Le faisceau du laser est diffracté par les particules et l'intensité du faisceau diffracté est enregistrée.

Nous avons utilisé le granulomètre laser Malvern instruments Mastersizer 2000. Les particules sont dispersées dans de l'éthanol afin d'éviter l'hydratation.

12 Conclusion

Ce chapitre fut consacré aux différentes méthodes de dissolution sélective et de caractérisation employées dans ce travail.

Les matériaux cimentaires étant des matériaux très complexes à de nombreux niveaux (multi-phasé, présences d'impuretés, polymorphisme, mécanismes d'hydratation non triviaux), la combinaison de l'ensemble de ces techniques nous a permis de pouvoir étudier les ciments et plus particulièrement le ferrite de calcium. Le Tableau 8 résume l'apport de chaque technique à l'étude de la cristallographie du ferrite.

Tableau 8 Techniques utilisées

Technique	Caractéristique physicochimique mesurée	Utilisation
Dissolution sélective		Isoler les phases du ciment Calculer les proportions massiques des silicates et des aluminates
Conductimétrie	Conductivité de la solution (mS/cm)	Réactivité des phases anhydres
ICP	Concentrations des ions (mol/L)	Réactivité des phases anhydres
SFX	Composition chimique globale (% massique)	Composition minéralogique (formules de Bogue) Éléments mineurs

DRX	Identification Composition minéralogique (% massique) Paramètres structuraux (Å)	Réactivité des phases anhydres Solutions solides anhydres et hydrates
MEB	Visualisation	Image des structures
Microsonde de Castaing	Composition chimique très locale < 1 micron (wt%)	Formules structurales
Spectroscopie Mössbauer	Environnement chimique du fer	Répartition du fer dans les sites
BET	Surface spécifique (m ² /g)	Prédiction de l'hydraulicité
Granulométrie laser	Taille des grains	Prédiction de l'hydraulicité

Chapitre 3 – Cristallochimie du ferrite

Introduction

Avant d'étudier la réactivité du ferrite industriel et synthétique, il est primordial de caractériser précisément sa cristallographie afin de définir l'influence de cette dernière sur l'hydraulicité du ferrite.

Très peu d'études cristallographiques ont été réalisées sur des ferrites issus de ciments Portland SR [Backström, 1997] [Gollop, 1994] [Landa-Canova, 1999]. Il est connu que ces ferrites sont plus riches en fer que les ferrites des ciments Portland courants [Taylor, 1997] mais on manque d'informations récentes et quantitatives sur ces ferrites (voir chapitre 1).

La plupart des études sur la réactivité ont été réalisées sur des ferrites synthétiques, qui ne sont pas complètement représentatifs des ferrites industriels. En effet, ceux-ci sont très différents des ferrites synthétiques par leurs impuretés (principalement Mg et Si), qui proviennent des matières premières et du combustible, et par leurs microstructures qui résultent des conditions de cuisson et de trempe.

Ce chapitre étudie de façon systématique le ferrite issu de quatre clinkers bas C_3A , deux clinkers sans C_3A (SR0) et deux clinkers comportant moins de 3% en C_3A (SR3). Ceux-ci diffèrent de manière significative dans leurs compositions minéralogiques et chimiques, et plus précisément dans leurs proportions en alcalins, sulfates et oxyde de magnésium. Il est donc important de bien connaître les clinkers avant de caractériser leurs ferrites. Ceux-ci ont été étudiés par DRX, SFX et les phases silicatées ont été extraites par dissolution de la phase interstitielle en utilisant le procédé KOSH.

Afin de pouvoir caractériser leurs cristallographies, les ferrites ont été extraits par trois méthodes de dissolutions sélectives, la première est la méthode SAM, qui dissout les silicates et donne un résidu salicylique riche en phase interstitielle (ferrite et C_3A) et en sulfates. La seconde méthode est la méthode AcA, qui à partir de l'insoluble SAM, dissout le C_3A et les sulfates pour ne laisser que le ferrite et le périclase. La troisième méthode employée fait appel à l'acide nitrique qui dissout les silicates et le C_3A , pour ne laisser que le ferrite et les sulfates.

Les insolubles des dissolutions SAM ont été étudiés par diffraction des rayons X, spectroscopie de fluorescence X (SFX), spectroscopie Mössbauer et microsonde de Castaing. L'avantage de la microsonde par rapport au microscope électronique (MEB) est qu'une plus petite poire d'interaction permet d'obtenir une composition chimique locale très précise. De plus, la microsonde utilise une analyse dispersive en longueur d'onde (WDS) plus précise que la dispersion d'énergie (EDS) couramment utilisée dans les MEB. Les effets des protocoles d'extractions du ferrite (SAM, AcA et acide nitrique) sur le clinker seront présentés. La combinaison de la DRX, de la SFX, de la microsonde et de la spectroscopie Mössbauer permet de préciser le domaine de solution solide des quatre ferrites.

Comme décrit dans le chapitre 1, le module A/F correspond au rapport des proportions massiques d'oxydes Al_2O_3/Fe_2O_3 . Il est utilisé pour décrire un mélange de phases (clinker ou insoluble) et est déterminé par fluorescence X. Il caractérise globalement l'échantillon, prenant en compte l'aluminium du C_3A et des autres phases.

Le rapport atomique Al/Fe est lui utilisé pour décrire le ferrite et sa solution solide uniquement. Il est calculé à partir des mesures de microsonde de Castaing ou de la DRX.

Afin de comparer la réactivité des ferrites industriels à la réactivité des ferrites synthétiques, plusieurs synthèses de la solution solide $C_2F-C_6A_2F$ avec et sans impuretés ont été réalisées. La cristallographie de ces synthèses a été étudiée par DRX et spectroscopie Mössbauer, et comparée aux données de la littérature.

1 Analyse des clinkers

1.1 Composition chimique et minéralogique

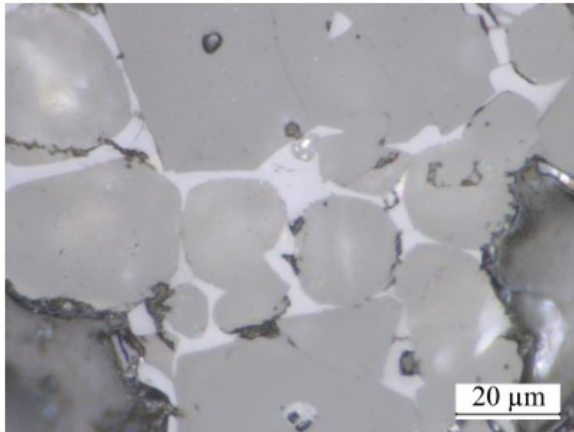
Quatre clinkers commerciaux, nommés A B C D, sélectionnés dans différentes usines européennes ont été étudiés.

Le tableau (Tableau 9) ci-dessous donne la composition chimique de ces quatre clinkers par SFX, incluant la perte au feu et le taux de chaux libre (calculé à partir de la méthode dite « à l'éthylène glycol »). Leur composition chimique est très différente. Les clinkers A et C ont un module A/F inférieur à 0,64 (respectivement 0,56 et 0,58) et il n'y a donc pas formation de C_3A . D'après la norme NF EN 197-1 2012 [AFNOR, 2012], les clinkers A et C sont de type SR0 et les clinkers B et D sont de type SR3. On remarque aussi que le clinker A possède le pourcentage massique de SO_3 le plus élevé alors que le clinker B est le plus riche en MgO.

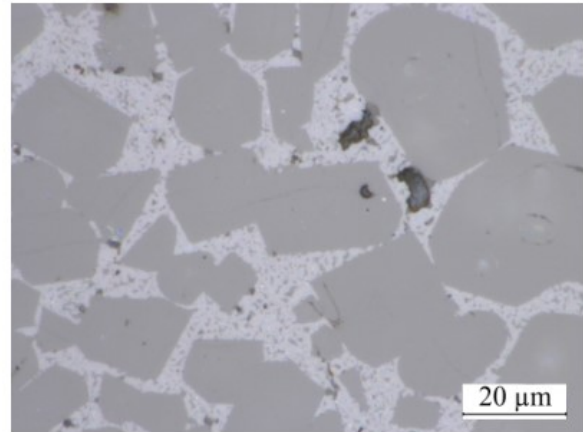
Tableau 9 Composition chimique des clinkers industriels

Oxides (% massique)	Clinker A (SR0)	Clinker B (SR3)	Clinker C (SR0)	Clinker D (SR3)
Perte au feu	0,42	0,19	0,51	0,31
SiO ₂	21,44	20,06	21,99	21,55
Al ₂ O ₃	3,42	4,11	2,9	3,75
Fe ₂ O ₃	6,07	6,34	5,04	5,01
CaO	64,78	63,51	65,86	66,26
MgO	0,77	3,49	1,19	0,66
MnO	0,07	0,07	0,08	0,07
SO ₃	1,54	0,45	0,55	0,49
K ₂ O	0,55	0,47	0,63	0,55
Na ₂ O	0,08	0,3	0,22	0,11
SrO	0,09	0,13	0,03	0,03
P ₂ O ₅	0,18	0,11	0,08	0,33
TiO ₂	0,18	0,26	0,15	0,23
Total	99,59	99,49	99,23	99,35
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃ (module A/F)	0,56	0,65	0,58	0,75
Na ₂ O _{eq} (*)	0,44	0,61	0,63	0,47
SO ₃ /Na ₂ O _{eq}	3,48	0,74	0,87	1,04
SO ₃ /Na ₂ O _{eq} (mol)	2,72	0,58	0,68	0,81
CaO libre	1,00	1,63	2,86	1,16

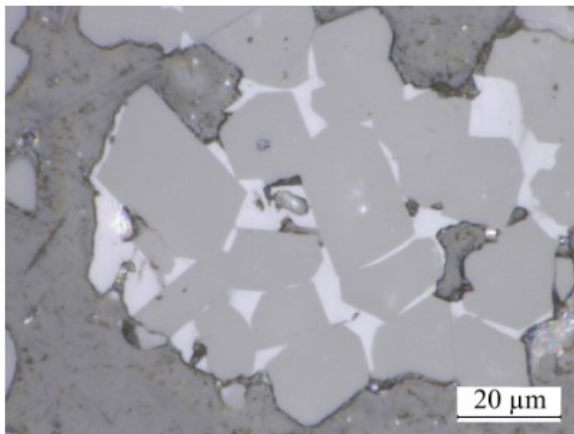
Des clichés de microscopie optique sont présentés à la Figure 38. De larges cristaux d'alite (forme polyédrique) et de bélite (forme arrondie) sont enrobés dans une phase interstitielle composée majoritairement de ferrite. On observe pour les clinkers A et C une phase interstitielle très claire et de couleur unie, alors que pour les clinkers B et D, la phase interstitielle est légèrement plus sombre et tachetée de petits points foncés, qui sont des cristaux de C₃A. Ces clichés permettent ainsi de confirmer visuellement la présence de C₃A dans les clinkers B et D. Les zones très sombres correspondent à du vide.



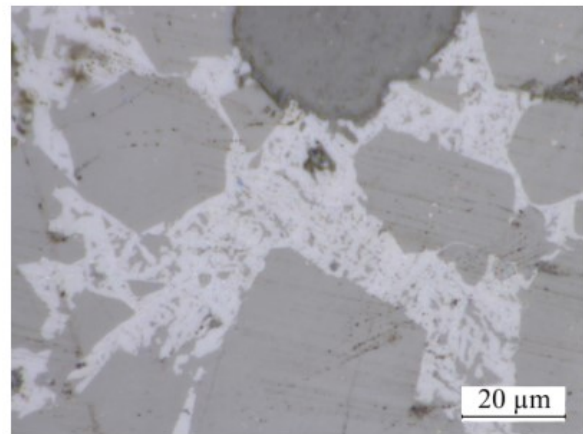
Clinker A



Clinker B



Clinker C



Clinker D

Figure 38 Sections polies des quatre clinkers

Les phases identifiées par DRX dans les clinkers sont principalement : alite (polymorphes M1 ou M3 [de Noirfontaine, 2006]), bélite (polymorphe β), ferrite en proportions plus faibles, CaO, C₃A pour les clinkers B et D (polymorphes cubique C₃Ac et orthorhombique C₃Ao), α -quartz pour le clinker C et arcanite pour le clinker D (Figure 39). Le périclase est trouvé dans le clinker B, ce qui est en accord avec la composition chimique riche en oxyde de magnésium. Le polymorphe orthorhombique du C₃A est prépondérant dans le clinker B, comme cela est souvent trouvé dans les clinkers riches en Na₂O [Taylor, 1997].

L'analyse quantitative des clinkers par la méthode de Rietveld (Tableau 10) confirme l'absence de C₃A pour les clinkers SR0 (A&C) et confirme également que la proportion massique de C₃A est inférieure à 3% pour les clinkers SR3 (B&D).

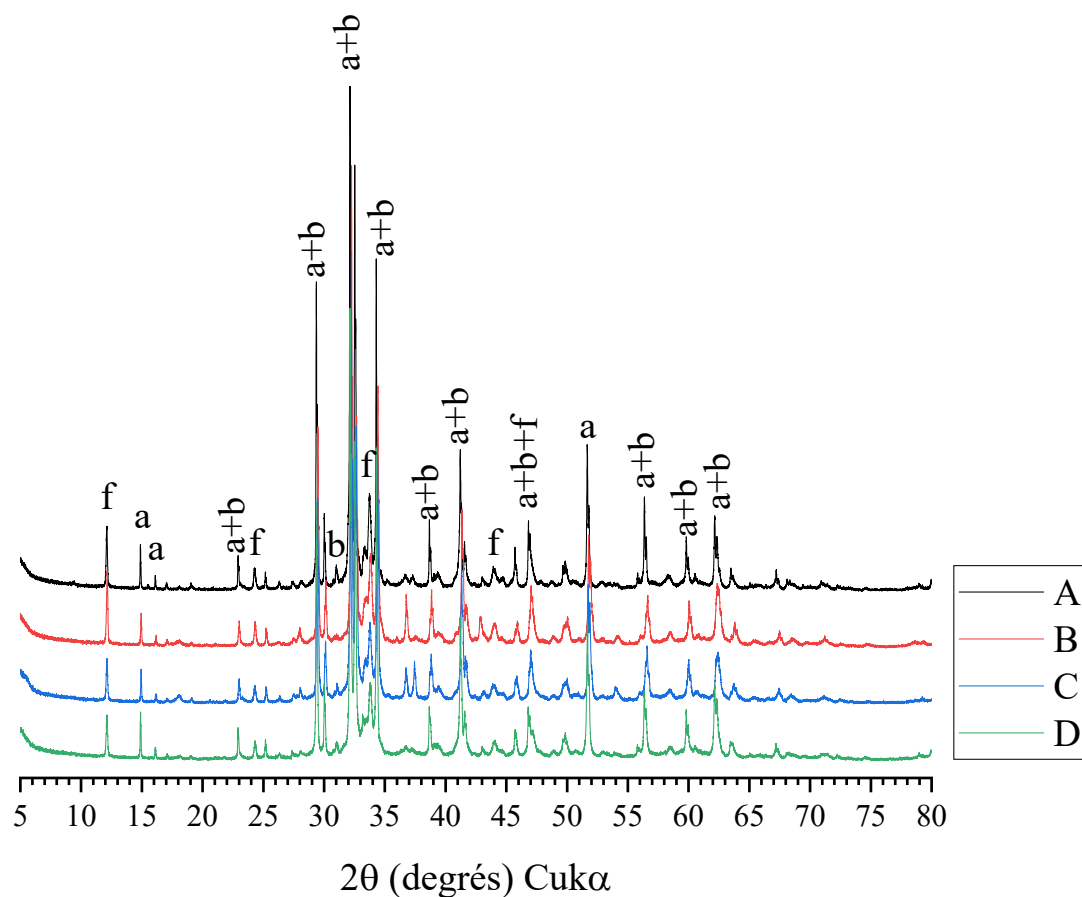


Figure 39 Diffractogrammes des clinkers (a : alite, b : bélite, f : ferrite)

Tableau 10 Composition minéralogique (% massique) des quatre clinkers, obtenue par la méthode de Rietveld.

Phases (%massique)	A (SR0)	B (SR3)	C (SR0)	D (SR3)
Alite M1	61,9	—	—	69,9
Alite M3	—	68,4	61,8	—
β -C ₂ S	21,8	7,7	22,6	12,8
C ₃ Ac	—	0,9	—	1,6
C ₃ Ao	—	1,2	—	0,3
Ferrite	16,2	17,6	13,3	14,4
Chaux	0,1	1,1	2,2	0,3
Périclase	—	3,1	—	—
Quartz	—	—	0,1	—
Arcanite	—	—	—	0,7
Total	100	100	100	100
Ferrite/C ₃ A	—	8,4	—	7,6
C ₃ Ac/C ₃ Ao	—	0,8	—	5,3

Il est aussi possible de calculer la proportion massique des minéraux principaux grâce aux formules de Bogue, qui utilisent la composition chimique mesurée par SFX.

1.2 Comparaison aux formules de Bogue, avec C₃A et sans C₃A

Il est intéressant de comparer les valeurs données par la diffraction des rayons X aux valeurs obtenues grâce aux formules de Bogue. Pour cela, nous avons utilisé les formules de Bogue des ciments Portland courants et les formules applicables aux ciments SR0.

Les formules de Bogue les plus communes et applicables à des ciments Portland courants, notées Bogue(1), sont [Lea, 2019] (équations 46 à 49) :

$$C_3S = 4,071(\text{CaO totale} - \text{CaO libre}) - 7,6024\text{SiO}_2 - 6,7187\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,4297\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,852\text{SO}_3 \quad (46)$$

$$C_2S = 2,867\text{SiO}_2 - 0,7544C_3S \quad (47)$$

$$C_3A = 2,6504\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,6920\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (48)$$

$$C_4AF = 3,0432\text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (49)$$

La norme ASTM C150-07 [ASTM, 2007] fournit des formules de Bogue modifiées pour les clinkers avec un module A/F inférieur à 0,64, c'est-à-dire sans C₃A, notées Bogue(2) (équations 50 à 53) :

$$C_3S = 4,071\text{CaO} - 7,60\text{SiO}_2 - 4,479\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,859\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,852\text{SO}_3 \quad (50)$$

$$C_2S = 2,867\text{SiO}_2 - 0,7544C_3S \quad (51)$$

$$C_3A = 0 \quad (52)$$

$$\text{solution solide } (C_4AF + C_2F) = (2,100\text{Al}_2\text{O}_3) + (1,702\text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (53)$$

Les résultats de ces formules de Bogue sont comparés à l'analyse quantitative par ajustement Rietveld dans le Tableau 11.

Tableau 11 Composition minéralogique (% massique) des quatre clinkers, obtenue par la méthode de Rietveld et les formules de Bogue. La notation « C_4AF » est laissée délibérément car elle correspond aux formules de Bogue.

	Clinker A			Clinker B			Clinker C			Clinker D		
	DRX	Bogue (1)	Bogue (2)	DRX	Bogue (1)	Bogue (2)	DRX	Bogue (1)	Bogue (2)	DRX	Bogue (1)	Bogue (2)
C_3S	61,9	60,6	59,6	68,4	61,4	61,6	61,8	61,0	60,4	69,9	67,4	68,7
C_2S	21,8	15,7	16,5	7,7	11,2	11,0	22,6	17,0	17,5	12,8	10,9	9,9
C_3A	—	-1,2	—	2,1	0,2	—	—	-0,8	—	1,9	1,5	—
C_4AF	16,2	18,5	17,5	17,6	19,3	19,4	13,3	15,3	14,7	14,4	15,2	16,4
Quartz	—	—	—	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—
Périclase	—	—	—	3,1	—	—	—	—	—	—	—	—
CaO libre	0,1	1	1	1,1	1,63	1,63	2,2	2,86	2,86	0,3	1,16	1,16
Arcanite	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,7	—	—
Total	100	94,6	94,6	100	93,7	93,7	100	95,4	95,4	100	96,2	96,2

On remarque que pour les clinkers SR0 (A&C), les formules de Bogue classiques produisent une proportion massique de C_3A négative car elles ne s'appliquent pas pour des modules A/F inférieur à 0,64. Au contraire, les formules de Bogue modifiées fournissent une approximation assez proche des valeurs obtenues par DRX. On notera également que ces formules de Bogue modifiées sous-estiment la quantité d'alite et de bélite dans le clinker.

Les formules de Bogue modifiées ne fonctionnent pas mieux pour le clinker SR3 B car elles fixent la proportion de C_3A à 0. Ici, ni les formules classiques, ni les formules modifiées ne permettent d'obtenir une estimation de la composition minéralogique correcte, et plus particulièrement de la proportion de C_3A .

Dans le cas du clinker SR3 D, les formules modifiées (2) ne fonctionnent pas mieux mais on constate un bon accord entre la DRX et les formules classiques (1), qui s'avèrent finalement préférables.

On voit bien ici que l'estimation correcte de la quantité de C_3A est une question difficile, notamment dans le cadre de la normalisation des ciments résistants aux sulfates. La diffraction des rayons X couplée à la dissolution sélective des phases silicatées s'avère être le meilleur moyen d'obtenir des valeurs fiables [Le Saoût, 2011] [Robledo-Gutierrez, 2013].

Les différents polymorphes des silicates de calcium sont parfois difficiles à identifier du fait de la superposition des pics de diffraction avec les aluminates de calcium. Afin de confirmer la présence de tel ou tel polymorphe, il est heureusement possible de dissoudre les aluminates par dissolution KOSH pour isoler les silicates.

1.3 Dissolution KOSH

La solution KOSH (KOH + Sucrose), qui dissout les aluminates et laisse un résidu riche en silicates de calcium, a été utilisée sur les quatre clinkers pour confirmer de manière plus précise les polymorphes de l'alite, M1 ou M3 et de la bélite, α ou β .

L'identification des phases des insolubles par DRX confirme la présence d'alite M1 dans les clinkers A et D et la présence d'alite M3 dans les clinkers B et C. Le pic de surstructure à $36,7^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) n'est visible que pour les insolubles B et C (voir Figure 40 et Figure 41). Seule la bélite β est présente, le pic caractéristique de la bélite α à 33° ($\text{CuK}\alpha$) [Mumme, 1996] n'est observé pour aucun des insolubles KOSH. Les résultats de l'analyse quantitative par méthode de Rietveld sont donnés par le Tableau 12.

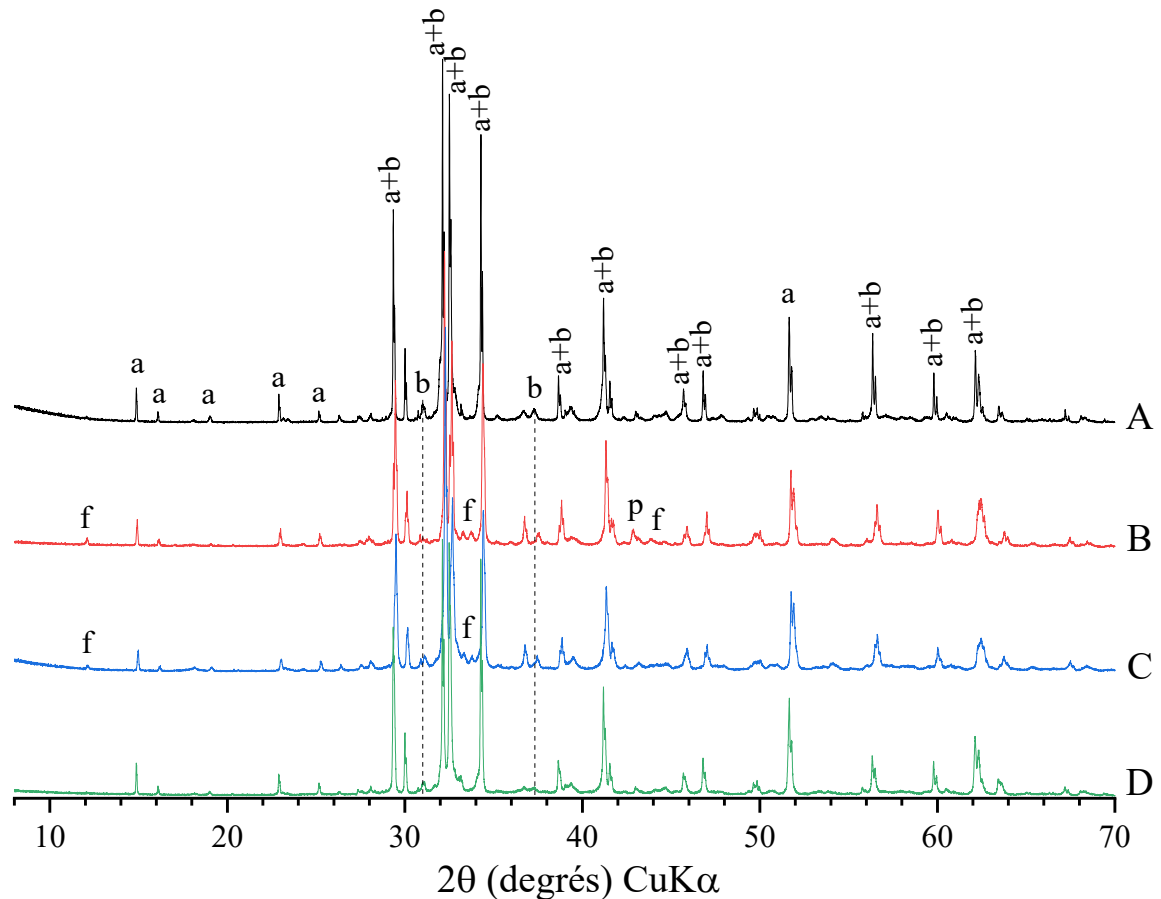


Figure 40 Diffractogrammes des insolubles KOSH (*a* : alite, *b* : bélite, *f* : ferrite, *p* : périclase)

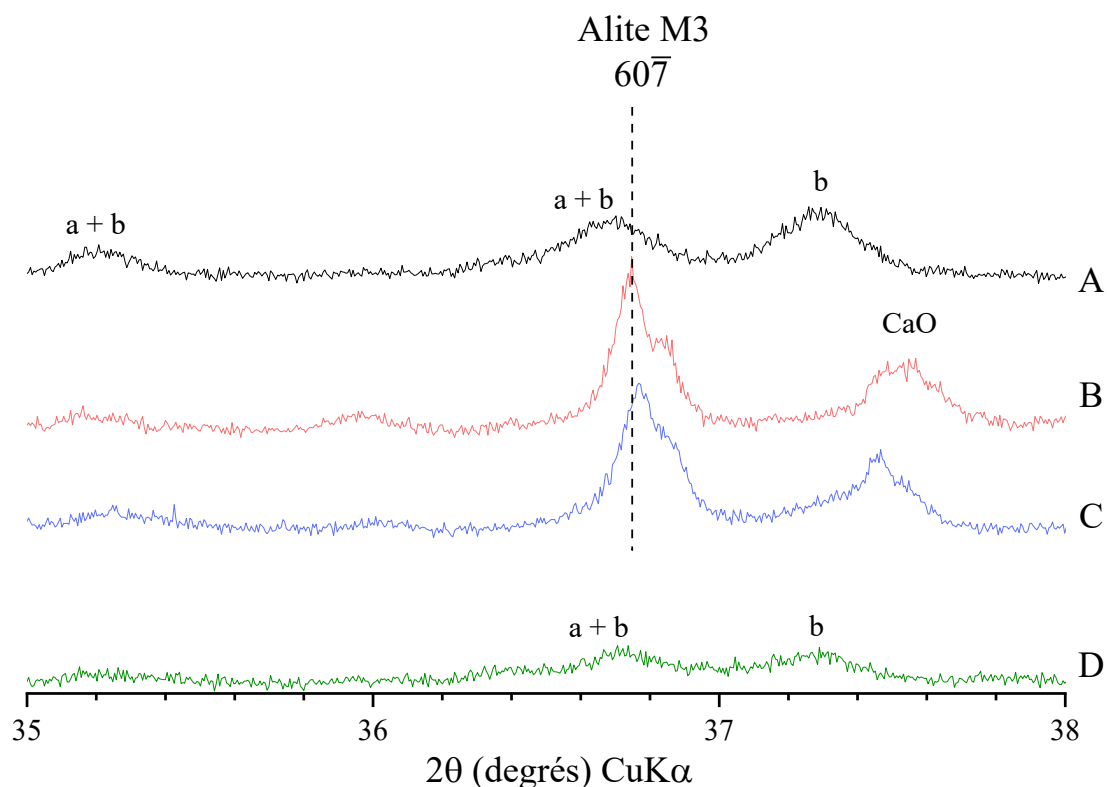


Figure 41 Pic caractéristique $60\bar{7}$ du polymorphe M3 de l'alite

Tableau 12 Analyse quantitative par méthode de Rietveld avant (clinker) et après dissolution (KOSH).

Phase (%massique)	A		B		C		D	
	Clinker	KOSH	Clinker	KOSH	Clinker	KOSH	Clinker	KOSH
Alite M1	61,9	65,3	—	—	—	—	69,9	77,6
Alite M3	—	—	68,4	84,2	61,8	68,7	—	—
Bélite β	21,8	34,7	7,7	7,7	22,6	27,3	12,8	22,4
C ₃ Ac	—	—	0,9	—	—	—	1,6	—
C ₃ Ao	—	—	1,2	—	—	—	0,3	—
Ferrite	16,2	—	17,6	3,3	13,3	2,8	14,4	—
Chaux	0,1	—	1,1	1,5	2,2	—	0,3	—
Périclase	—	—	3,1	3,4	—	—	—	—
Quartz	—	—	—	—	0,1	—	—	—
Arcanite	—	—	—	—	—	—	0,7	—
Portlandite	—	—	—	—	—	1,2	—	—
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Le diagramme de Maki [Maki, 1982] permet de déterminer quel polymorphe de l'alite est favorisé en fonction de la composition chimique. Le polymorphe M1 est favorisé par la présence de soufre et le polymorphe M3 est favorisé par la présence de magnésium. Lorsqu'on reporte les valeurs des mesures SFX des clinkers sur ce diagramme, on retrouve la prédominance du polymorphe M1 pour le clinker A et du polymorphe M3 pour le clinker B, ce

qui coïncide avec les mesures de DRX. La tendance est moins nette pour les clinkers C et D (voir Figure 42).

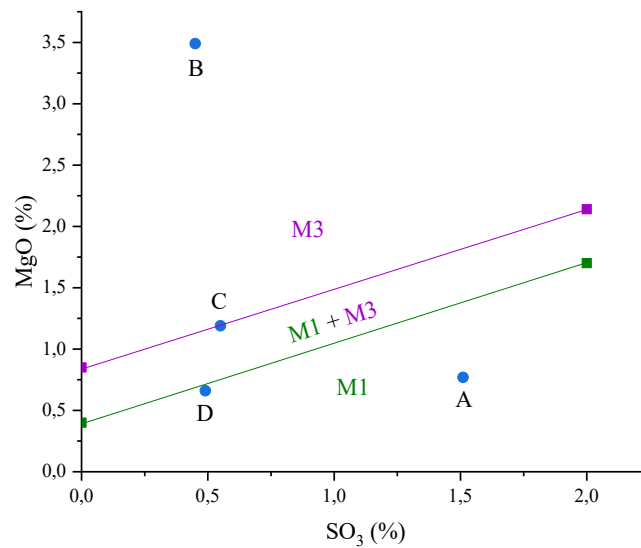


Figure 42 Diagramme de Maki (% massique)

Les volumes de maille des silicates de calcium, qui dépendent de la nature du polymorphe M1 ou M3, ont été reportés sur la Figure 43 pour les quatre clinkers. On constate que le fait que le ciment soit SR3 ou SR0, c'est-à-dire contienne ou ne contienne pas de C₃A, n'a pas d'effet sur les silicates.

Ainsi, les clinkers A & D contiennent le polymorphe M1 et les clinkers B & C contiennent le polymorphe M3.

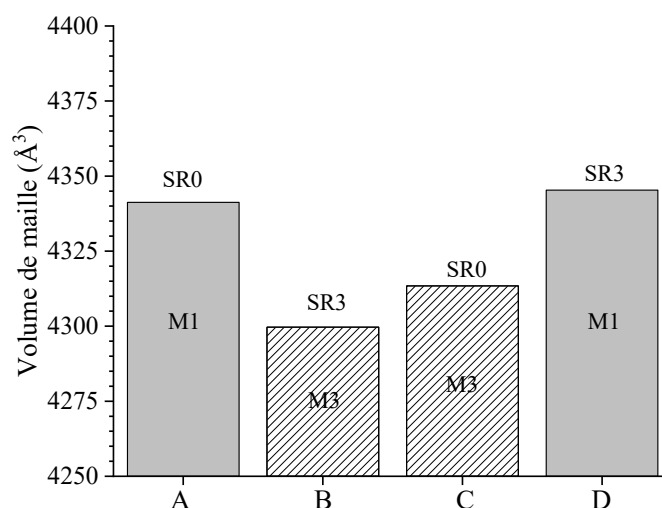


Figure 43 Volume de maille de l'alite après dissolution KOSH

Nous allons maintenant, à l'inverse, dissoudre les silicates de calcium pour isoler les ferrites afin d'étudier leur cristalochimie dans de meilleures conditions.

2 Extraction du ferrite

2.1 Dissolution SAM

La composition chimique des insolubles SAM est donnée par le Tableau 13 et la composition minéralogique, déterminée par DRX (Figure 44) est donnée par le Tableau 14. La Figure 45 montre l'effet du protocole SAM sur le diagramme de DRX du clinker A. L'alite, la bélite et la chaux libre sont complètement dissoutes. L'efficacité de la dissolution SAM est illustrée par le Tableau 15. On remarque la faible différence entre la somme des phases dans le clinker supposées être dissoutes (alite + bélite + chaux libre) et la masse dissoute lors de l'extraction. Cela confirme que le protocole est quantitatif et qu'il n'y a aucune autre phase dissoute par le protocole SAM.

Les phases silicatées ne sont pas des composés bien définis mais des solutions solides qui contiennent de l'aluminium et du fer en impureté [Taylor, 1997]. Au cours de la dissolution, ces impuretés sont relâchées, ce qui explique la différence de module A/F entre le clinker et l'insoluble SAM (Tableau 9). La couleur rouge de la solution résulte de la présence de fer dans les phases silicatées. La présence de silicium dans l'insoluble SAM s'explique par le fait que ce silicium se trouve sous forme de quartz ou en impureté dans le ferrite [Le Saoût, 2011] [Pritula, 2004] [Taylor, 1997].

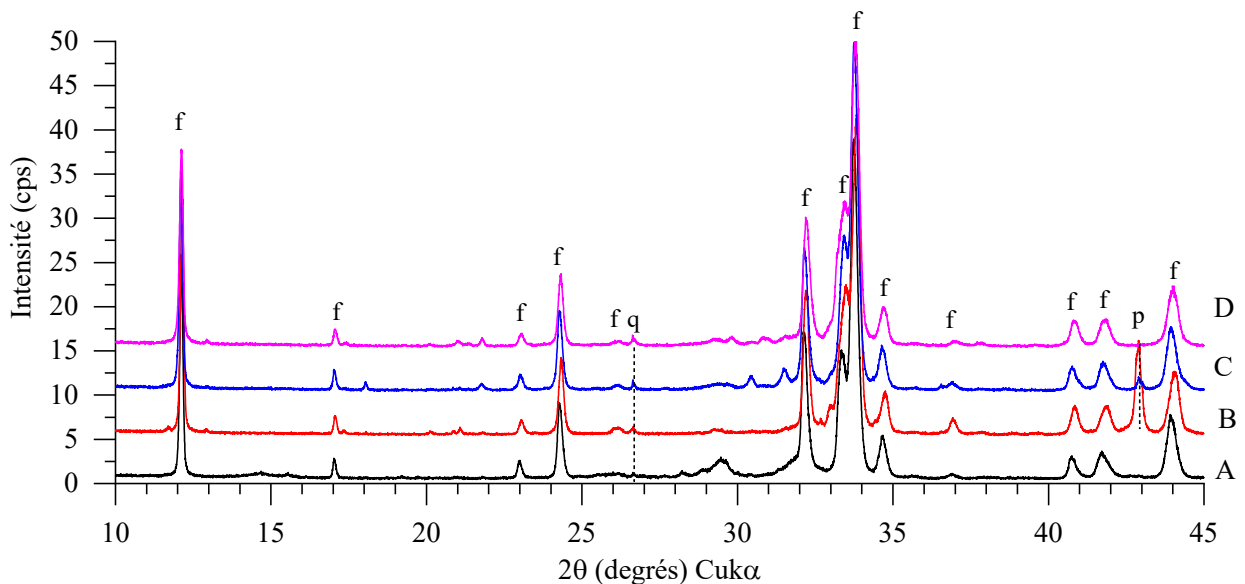


Figure 44 Diffractogrammes des insolubles SAM (f : ferrite; q : quartz; p : périclase)

Tableau 13 Composition chimique des clinkers, insolubles SAM et AcA, déterminée par SFX

Oxydes (% massique)	A (SR0)			B (SR3)			C (SR0)			D (SR3)		
	Clinker	SAM	AcA	Clinker	SAM	AcA	Clinker	SAM	AcA	Clinker	SAM	AcA
SiO ₂	21,44	2,68	2,94	20,06	3,97	3,62	21,99	3,73	3,76	21,55	3,35	3,11
Al ₂ O ₃	3,42	12,71	13,45	4,11	15,64	15,02	2,9	14,19	13,56	3,75	16,9	15,17
Fe ₂ O ₃	6,07	26,61	32,75	6,34	23,77	28,33	5,04	26,91	32,33	5,01	24,63	29,96
CaO	64,78	43,28	46,96	63,51	41,09	43,21	65,86	42,94	46,32	66,26	45,67	48,27
MgO	0,77	1,82	1,76	3,49	10,97	7,96	1,19	3,28	2,37	0,66	1,78	1,87
MnO	0,07	0,25	0,34	0,07	0,19	0,24	0,08	0,32	0,41	0,07	0,27	0,36
SO ₃	1,54	8,1	0,84	0,45	1,44	0,13	0,55	3,85	0,13	0,49	2,95	0,08
K ₂ O	0,55	1,88	0,03	0,47	0,77	0,06	0,63	2,25	0,12	0,55	1,76	0,05
Na ₂ O	0,08	0,14	—	0,3	0,49	0,14	0,22	0,51	0,07	0,11	0,2	—
SrO	0,09	0,11	0,07	0,13	0,13	0,12	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
P ₂ O ₅	0,18	0,22	0,02	0,11	0,05	—	0,08	0,09	—	0,33	0,2	0,03
TiO ₂	0,18	0,44	0,58	0,26	0,69	0,86	0,15	0,4	0,51	0,23	0,6	0,78
Perte au feu	0,42	2,00	—	0,19	0,78	—	0,51	1,07	—	0,31	0,88	—
Total	99,59	100,24	99,74	99,49	99,98	99,69	99,23	99,57	99,61	99,35	99,23	99,71
Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃ (module A/F)	0,56	0,48	0,41	0,65	0,66	0,53	0,58	0,53	0,42	0,75	0,69	0,51
Na ₂ O _{eq} (*)	0,44	1,38	0,02	0,61	1,00	0,18	0,63	1,99	0,15	0,47	1,36	0,03
SO ₃ /Na ₂ O _{eq}	3,48	5,88	42,55	0,74	1,44	0,72	0,87	1,93	0,87	1,04	2,17	2,43
SO ₃ /Na ₂ O _{eq} (mol)	2,72	4,59	33,23	0,58	1,13	0,57	0,68	1,51	0,68	0,81	1,70	1,90
CaO libre	1,00	—	—	1,63	—	—	2,86	—	—	1,16	—	—

Tableau 14 Composition minéralogique (% massique) des clinkers et des insolubles SAM et AcA, obtenue par la méthode de Rietveld.

Phases	A (SR0)			B (SR3)			C (SR0)			D (SR3)		
	Clinker	SAM	AcA	Clinker	SAM	AcA	Clinker	SAM	AcA	Clinker	SAM	AcA
Alite M1	61,9	—	—	—	—	—	—	—	—	69,9	—	—
Alite M3	—	—	—	68,4	—	—	61,8	—	—	—	—	—
β -C ₂ S	21,8	—	—	7,7	—	—	22,6	—	—	12,8	—	—
C ₃ Ac	—	—	—	0,9	2,8	—	—	—	—	1,6	6,4	—
C ₃ Ao	—	—	—	1,2	5,7	—	—	—	—	0,3	4,7	—
Ferrite	16,2	86,8	99,4	17,6	77,2	90,0	13,3	92,8	98,9	14,4	84,7	99,7
Chaux	0,1	—	—	1,1	—	—	2,2	—	—	0,3	—	—
Périclase	—	—	—	3,1	14,2	9,8	—	1,3	0,3	—	—	—
Quartz	—	0,1	0,6	—	0,1	0,2	0,1	0,4	0,6	—	0,3	0,3
Arcanite	—	—	—	—	—	—	—	1,5	—	0,7	2,9	—
Syngénite	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Aphthitalite	—	—	—	—	—	—	—	4,0	—	—	1,0	—
Ca-Langbeinite	—	1,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hémihydrate (Bassanite)	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Portlandite	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	—	—	—
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ferrite/C ₃ A	—	—	—	8,4	9,1	—	—	—	—	7,6	7,6	—
C ₃ Ac/C ₃ Ao	—	—	—	0,8	0,5	—	—	—	—	5,3	1,4	—

De façon générale, le protocole SAM permet de révéler les phases mineures, invisibles par DRX dans le clinker. Il permet aussi une meilleure identification et une meilleure quantification des polymorphes du C₃A. Pour les clinkers A, B et C, la dissolution révèle du quartz en faible proportion (0,1-0,3%). La présence du polymorphe orthorhombique du C₃A est affirmée pour l'insoluble SAM du clinker D. Comme il est difficile de déterminer une proportion précise de C₃A dans les ciments SR à partir de la DRX et de la SFX (Tableau 11), la dissolution SAM a été proposée pour permettre une meilleure quantification [Robledo-Gutierrez, 2013]. Pour chaque clinker, les rapports ferrite/C₃A calculés à partir des ajustements Rietveld des diffractogrammes des clinkers et des insolubles sont très proches. Cependant, le rapport C₃Ac/C₃Ao n'est pas constant, et plus particulièrement pour le clinker D, où la valeur dans le clinker est plus de quatre fois supérieure à la valeur dans l'insoluble SAM. L'ajustement Rietveld des diffractogrammes des clinkers sous-estime la quantité de C₃Ao. Ainsi, la nécessité d'une dissolution SAM s'impose pour permettre d'estimer correctement le rapport des polymorphes du C₃A. Le Saoût et al. [Le Saoût, 2011] sont arrivés à la même conclusion pour d'autres types de ciments Portland. De faibles quantités de périclase, d'aphthitalite et d'arcanite sont identifiées dans l'insoluble SAM du clinker C, alors que la Ca-langbeinite est trouvée dans l'insoluble SAM du clinker A.

Comme observé dans la Figure 45 dans le cas spécifique du clinker A, les réflexions de Bragg de l'alite et de la bélite disparaissent dans l'insoluble SAM tandis que des raies larges d'hémihydrate et de syngénite non détectées dans le clinker apparaissent. La présence d'hémihydrate a aussi été confirmée par thermogravimétrie. La présence d'une très faible

proportion de syngénite dans le clinker A ne peut être complètement exclue. L'ajustement Rietveld du diagramme de l'insoluble SAM estime à 13% en masse ses phases sulfatées cristallines (syngénite et hémihydrate). La proportion de sulfate (SO_3) n'est pas du tout affectée par le protocole : on retrouve la même masse de sulfate avant et après la dissolution, pondérée par le rendement (Tableau 13 et Tableau 15). Néanmoins, le clinker A est très différent des trois autres clinkers en ce qui concerne son rapport molaire SO_3 sur alcalins ($\text{SO}_3/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$)_{mol} aussi appelé « degré de sulfatation » (2,72 comparé à 0,58; 0,68; 0,81 pour les clinkers B, C et D respectivement). Comme l'ont montré Tennis [Tennis, 1999], Pollit [Pollit, 1968] et Taylor [Taylor, 1997] pour les clinkers ayant un degré de sulfatation supérieur à 1, le SO_3 et les alcalins s'incorporent dans les phases silicatées (alite et bélite). Par conséquent, nous faisons l'hypothèse que les alcalins et les sulfates contenus dans ces phases silicatées du clinker A sont relâchés lors de la dissolution SAM et précipitent sous la forme de sulfates hydratés (syngénite et bassanite). Des dissolutions SAM réalisés dans cinq autres laboratoires montrent la présence de ces sulfates hydratés, avec de faibles variations dans la nature et la proportion, en liaison probable avec les conditions expérimentales (température et hygrométrie).

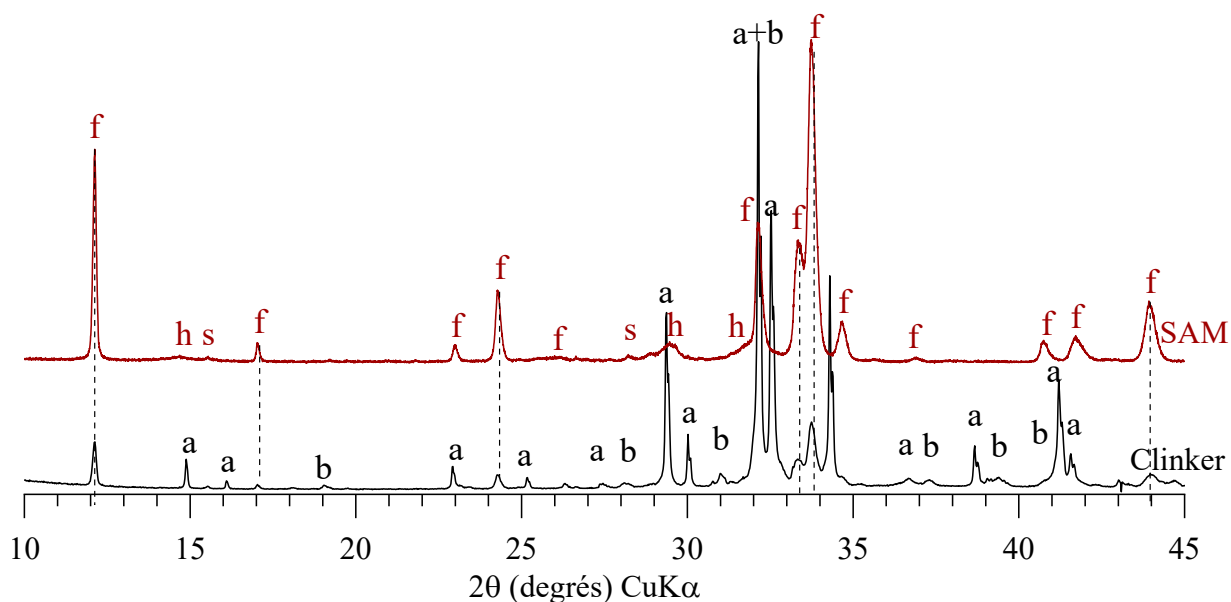


Figure 45 Diffractogrammes du clinker et de l'insoluble SAM du clinker A (a : alite, b : bélite, f : ferrite, h : hémihydrate, s : syngénite)

Tableau 15 Efficacité (% massique) du protocole SAM et AcA

Calcul		Clinker A	Clinker B	Clinker C	Clinker D
SAM	(1) DRX : Alite + Bélite + CaO dans le clinker	83,8	77,2	86,6	83
	(2) Protocole SAM : total dissout	81	77	84	83
	Différence (1) - (2)	2,8	0,2	2,6	0
	Rendement moyen (min. 20 échantillons par clinker)	19 (1)	23 (2)	16 (1)	17 (1)
AcA	(3) DRX : C ₃ A+phases sulfatées dans l'insoluble SAM	13,1	8,5	5,5	15
	(4) Protocole AcA : total dissout	36	32	38	46
	Différence (3) - (4)	-22,9	-23,5	-32,5	-31
	Rendement	64	68	62	54

Il existe d'autres protocoles de dissolution sélective des phases silicatées, utilisant l'acide maléique [Mander, 1974] ou l'acide nitrique [Le Saoût, 2011] [Stutzman, 1996], qui permettent de dissoudre les silicates et d'extraire le ferrite. Cependant, ils ne dissolvent pas les sulfates, nous avons donc utilisé l'acide acétique.

2.2 Dissolution à l'acide acétique

Le protocole de dissolution à l'acide acétique (AcA) (voir chapitre 2) a été développé pour dissoudre le C₃A et les phases sulfatées des insolubles SAM. En effet, le C₃A étant plus réactif que le ferrite, il nuit à l'interprétation des résultats de réactivité et ne permet donc pas de caractériser la réactivité intrinsèque du ferrite. De plus, les sulfates présents dans les insolubles SAM, de nature et de proportions variées, vont grandement influencer sur le chemin réactionnel du ferrite.

Le protocole AcA est très efficace. L'analyse de la composition chimique par SFX (Tableau 13) montre clairement la disparition des sulfates pour tous les insolubles et une baisse du module A/F qui peut s'expliquer en partie par la dissolution du C₃A.

Les diffractogrammes des insolubles AcA (Figure 46 et Figure 47) montrent que le C₃A et les phases sulfatées disparaissent complètement, et qu'aucun hydrate ne s'est formé. Les ajustements Rietveld des diagrammes de diffraction confirment l'absence de C₃A et de sulfates alcalins (Tableau 14). Seuls le ferrite, le quartz et le périclase restent présents dans l'insoluble AcA.

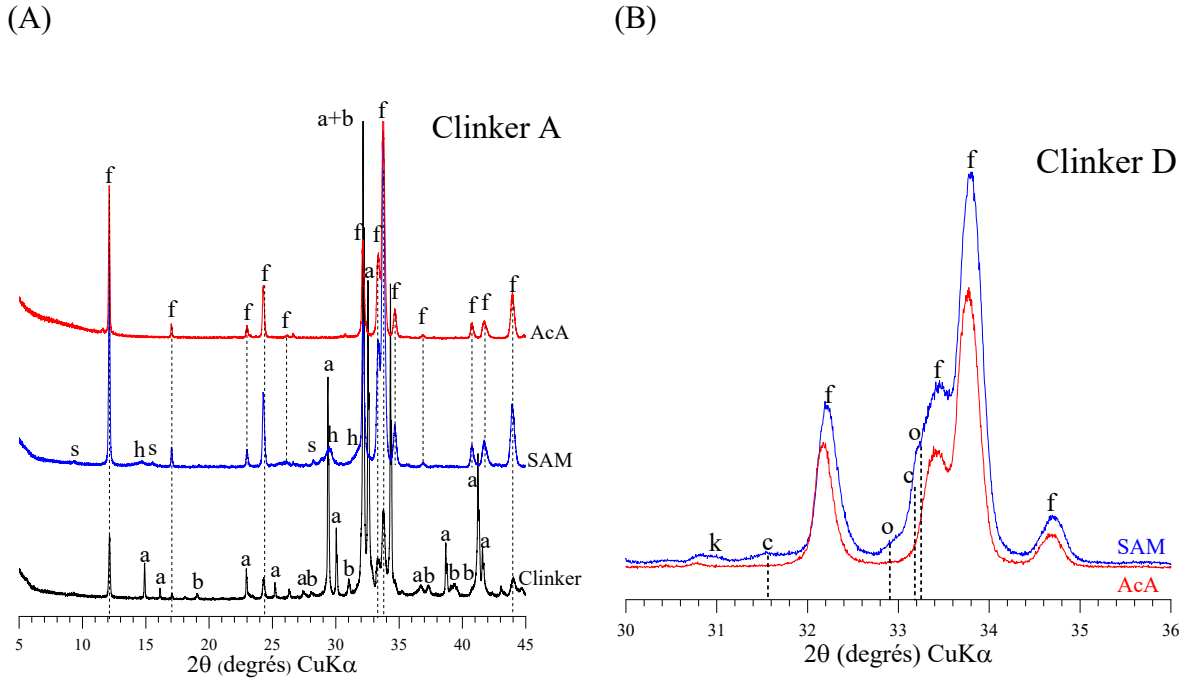


Figure 46 (A) Diffractogrammes du clinker et des insolubles SAM et AcA du clinker A ; (B) Diffractogrammes des insolubles SAM et AcA du clinker D (a : alite, b : bélite, f : ferrite, h : hémihydrate, s : syngénite, c : C₃A cubique, o : C₃A orthorhombique, k : arcanite)

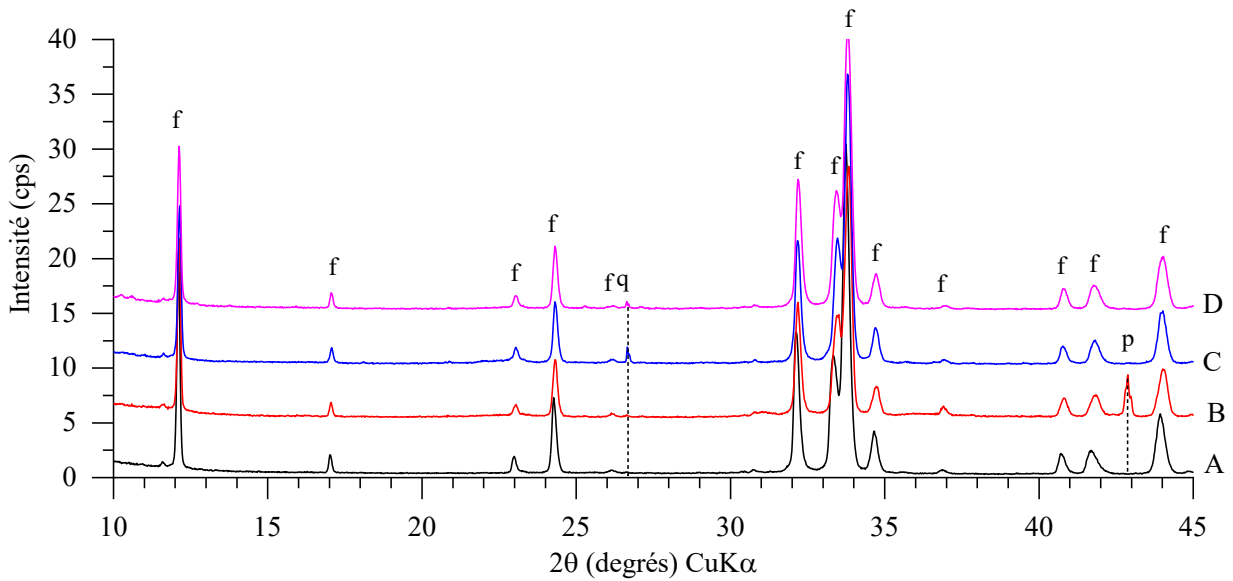


Figure 47 Diffractogrammes des quatre insoluble AcA (f : ferrite, q : quartz, p : périclase)

Toutefois, l'inconvénient de cette méthode est la présence d'eau, qui réduit la quantité de ferrite. La différence entre la masse des phases supposées être dissoutes (C₃A+sulfate) et la masse réellement dissoute laisse supposer qu'une partie du ferrite est elle aussi dissoute (Tableau 13 et Tableau 15). Approximativement un tiers est dissout lors du protocole AcA. Pour tous les

clinkers, la taille des cristallites calculée par ajustement Rietveld est plus large pour les insolubles AcA (Tableau 16), ce qui est liée à la dissolution préférentielle des petits grains.

Comme on peut le voir dans le Tableau 13, le module A/F de l'insoluble AcA est plus faible que celui de l'insoluble SAM, ce qui n'est pas attendu pour les clinkers A&C car ils ne possèdent pas de C₃A. Une partie de l'aluminium du ferrite semble donc s'être perdue pendant le protocole AcA. Par conséquent, le ferrite obtenu avec le protocole AcA n'est pas totalement représentatif du ferrite du clinker, contrairement au ferrite de l'insoluble SAM qui reste intact.

2.3 Dissolution à l'acide nitrique

Des essais exploratoires de dissolution sélective à l'acide nitrique ont été réalisés sur le clinker D. Ils ont montré que la totalité du C₃A est dissout mais qu'une grande partie du ferrite, environ 70% en masse, l'est aussi. De plus, on observe un changement de nature des sulfates. L'arcanite et l'aphthitalite observées dans l'insoluble SAM du clinker D semblent s'être dissoutes pour précipiter sous forme d'hémihydrate (Figure 48). Pour toutes ces raisons, ce protocole n'a pas été retenu à cause de son faible rendement et de la présence de sulfates hydratés dans l'insoluble.

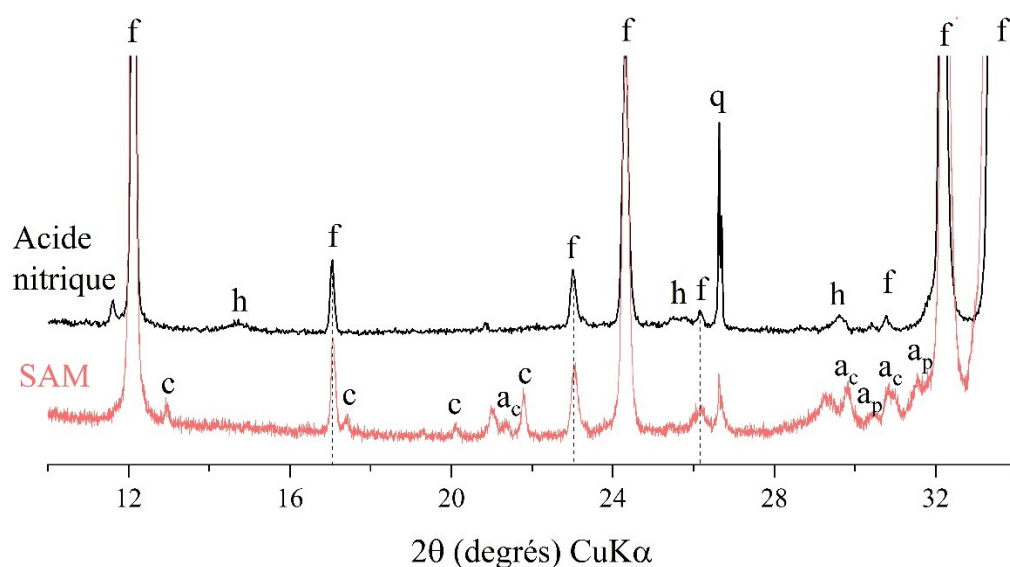


Figure 48 Diffractogramme de l'insoluble D obtenu par le protocole à l'acide nitrique (noir – au-dessus) et SAM (rouge – en dessous) (f : ferrite, q : quartz, h : hémi-hydrate, c : C₃A, ac : arcanite, ap : aphthitalite)

Ayant extrait le ferrite du clinker grâce au protocole SAM, il est maintenant possible de déterminer de manière précise sa cristallochimie. La question qui se pose alors est l'utilisation de ces insolubles en lieu et place des clinkers avec toutes leurs constituants.

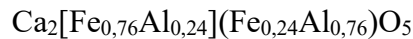
3 Cristallochimie du ferrite industriel

3.1 Diffraction des rayons X

Comme énoncé précédemment (voir chapitre 1), les paramètres de maille trouvés par Colville (Colville and Geller 1971) pour une brownmillerite de rapport Al/Fe = 1 sont :

$$a = 5,584 \text{ \AA}, b = 14,6 \text{ \AA}, c = 5,374 \text{ \AA}$$

Avec la distribution cationique :



Où $[\]$ représente l'occupation du site octaédrique et $()$ représente l'occupation du site tétraédrique.

Comme le ferrite issu des ciments SR est plus riche en fer que le ferrite des ciments Portland classiques, la question de la pertinence du groupe d'espace, *Ibm2* ou *Pnma*, se pose. La réflexion de Bragg 131 ($29,2^\circ$ 2θ $\text{CuK}\alpha$) est caractéristique du groupe d'espace *Pnma* et peut être utilisée pour déterminer la transition de phase entre *Ibm2* et *Pnma* [Fukuda, 2002]. Pour nos quatre clinkers, cette réflexion ne fut jamais détectée dans les ferrites extraits. Comme pour les ciments courants, le ferrite des ciments SR cristallise dans le groupe d'espace *Ibm2*. Toutes les intensités ne sont pas pour autant bien reproduites par l'ajustement Rietveld. En particulier, l'intensité des réflexions de Bragg 121 (26° 2θ $\text{CuK}\alpha$) et 211 ($36,9^\circ$ 2θ $\text{CuK}\alpha$) est toujours observée plus faible que l'intensité calculée (Figure 49). Gollop [Gollop, 1994] observe un phénomène analogue pour cette même réflexion 121.

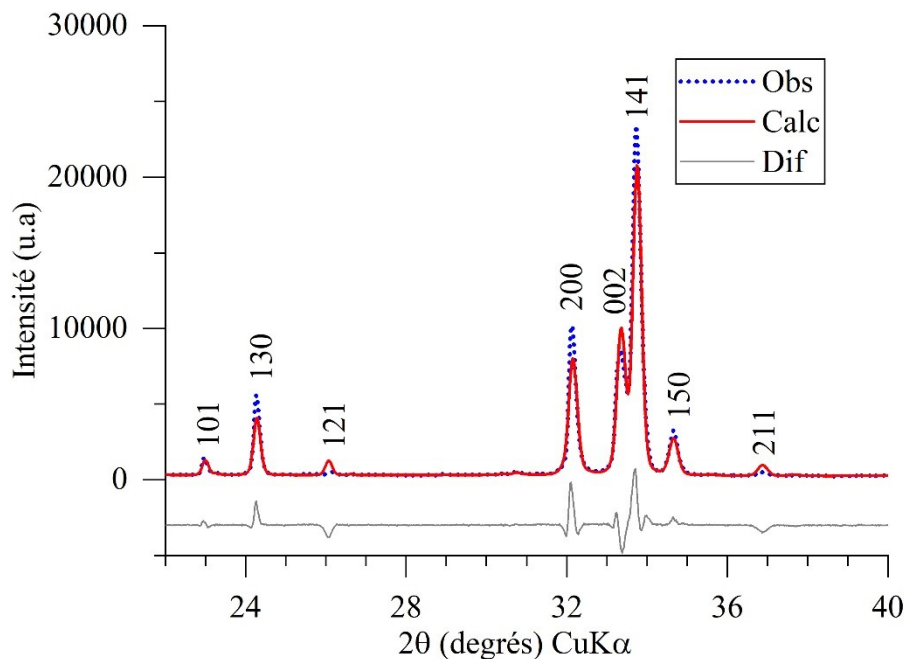


Figure 49 Ajustement du diffractogramme de l'insoluble AcA du clinker A : Diagramme observé, calculé et la différence

Les résultats de l'ajustement Rietveld pour le ferrite dans le clinker et l'insoluble SAM sont donnés par le Tableau 16. Pour un même clinker, les paramètres de maille sont très proches, ce qui prouve qu'ils ne sont pas affectés par la dissolution sélective, c'est-à-dire que rien ne semble s'incorporer dans la maille.

A partir des valeurs des volumes des mailles, deux familles de ferrites peuvent être définies (Figure 50A) : la première famille (A&C), ayant un volume de maille compris entre $435,79 \text{ \AA}^3$ et $436,87 \text{ \AA}^3$, et une seconde famille (B&D), avec un volume de maille compris entre $434,29 \text{ \AA}^3$ et $434,86 \text{ \AA}^3$. Ces familles correspondent aux deux types de ciment résistant au sulfate, SR0 et SR3. Le volume de maille plus élevé pour la famille A&C peut s'expliquer par une proportion plus élevée en fer. En effet, le rayon ionique du fer Fe^{3+} est plus élevé que celui de l'aluminium Al^{3+} , ($0,645 \text{ \AA}$ vs $0,535 \text{ \AA}$ en coordination octaédrique et $0,49 \text{ \AA}$ vs $0,39 \text{ \AA}$ en coordination tétraédrique [Shannon, 1976]). Le volume de maille augmente donc avec la concentration en fer.

Le rapport Al/Fe de l'ajustement des sites pour chaque insoluble SAM est reporté à la Figure 50B. Les valeurs des rapports atomiques Al/Fe des clinkers ne sont pas reportées car elles n'ont aucun sens physique, comme indiqué par Le Saoût et al. [Le Saoût, 2011] : ajuster ces occupations alors que le ferrite est une phase mineure dans le clinker donne des valeurs sans signification. Le rapport atomique Al/Fe est plus faible pour la famille A&C, ce qui est encore une fois compatible avec une proportion de fer plus élevée pour la famille A&C que pour la famille B&D. La position et l'intensité de la réflexion 020 ($12^\circ 2\theta \text{ CuK}\alpha$) sont très sensibles à la distribution et la quantité de fer et d'aluminium dans le ferrite (Figure 15) [Neubauer, Kuzel, , 1996] [Smith, 1962]. Cependant dans le cas de ces ferrites, ces indicateurs ne peuvent pas être utilisés seuls car les teneurs en fer sont trop proches.

Néanmoins, même si le ferrite AcA n'est pas complètement représentatif de celui qu'on trouve dans le clinker, ses paramètres de maille et son rapport atomique Al/Fe sont très proches de ceux du ferrite SAM (Figure 50) : on retrouve les deux familles (A&C et B&D) discutées précédemment.

Par conséquent, à la question de la validité de l'utilisation des insolubles posée plus haut, on peut répondre maintenant qu'on peut de façon raisonnable utiliser les insolubles AcA en lieu et place des clinkers.

Tableau 16 Paramètres de la brownmillerite obtenus à partir des ajustements Rietveld : paramètres de maille, rapport Al/Fe, taille de cristallite L_{vol-IB} , le pourcentage de micro contraintes ϵ_0 ainsi que les facteurs d'accords (R_{wp} et R_{Bragg}). L'écart type calculé par Topas est entre parenthèses.

		A (SR0)	B (SR3)	C (SR0)	D (SR3)
a (Å)	Clinker	5,5667 (5)	5,5607 (5)	5,5597 (6)	5,5550 (6)
	SAM	5,5666 (1)	5,5603 (1)	5,5630 (1)	5,5550 (1)
	AcA	5,5673 (1)	5,5606 (1)	5,5659 (1)	5,5580 (1)
b (Å)	Clinker	14,6068 (7)	14,6003 (8)	14,6299 (10)	14,6046 (9)
	SAM	14,6126 (4)	14,5859 (3)	14,6172 (4)	14,6042 (4)
	AcA	14,6112 (4)	14,5846 (3)	14,6111 (3)	14,5971 (4)
c (Å)	Clinker	5,3687 (3)	5,3550 (4)	5,3619 (5)	5,3601 (5)
	SAM	5,3704 (1)	5,3549 (1)	5,3615 (1)	5,3573 (1)
	AcA	5,3705 (1)	5,3558 (1)	5,3608 (1)	5,3590 (1)
Volume (Å ³)	Clinker	436,54 (5)	434,76 (6)	436,12 (7)	434,86 (7)
	SAM	436,84 (2)	434,29 (2)	435,98 (2)	434,61 (2)
	AcA	436,86 (2)	434,35 (1)	435,96 (2)	434,78 (2)
Rapport Al/Fe	Clinker	0,60 (4)	1,01 (6)	0,53 (4)	0,66 (4)
	SAM	0,93 (2)	1,08 (2)	0,96 (2)	1,11 (2)
	AcA	0,85 (2)	1,14 (2)	0,92 (2)	1,13 (2)
Taille de cristallite – L_{vol-IB} (nm)	Clinker	150 (10)	120 (7)	70 (3)	96 (5)
	SAM	98 (2)	113 (2)	73 (1)	88 (1)
	AcA	143 (3)	173 (4)	111 (2)	108 (2)
Pourcentage de micro déformation – ϵ_0 (%)	Clinker	0,172 (2)	0,159 (2)	0,174 (3)	0,183 (2)
	SAM	0,159 (1)	0,153 (1)	0,150 (1)	0,163 (1)
	AcA	0,146 (1)	0,145 (1)	0,136 (1)	0,143 (1)
R_{Bragg}	Clinker	4,9	4,5	3,9	3,7
	SAM	5,8	4,0	5,0	4,5
	AcA	7,0	4,3	5,5	5,7
R_{wp}	Clinker	13,7	15,3	12,8	12,2
	SAM	15,3	12,3	14,1	12,6
	AcA	15,3	13,2	14,4	14,8

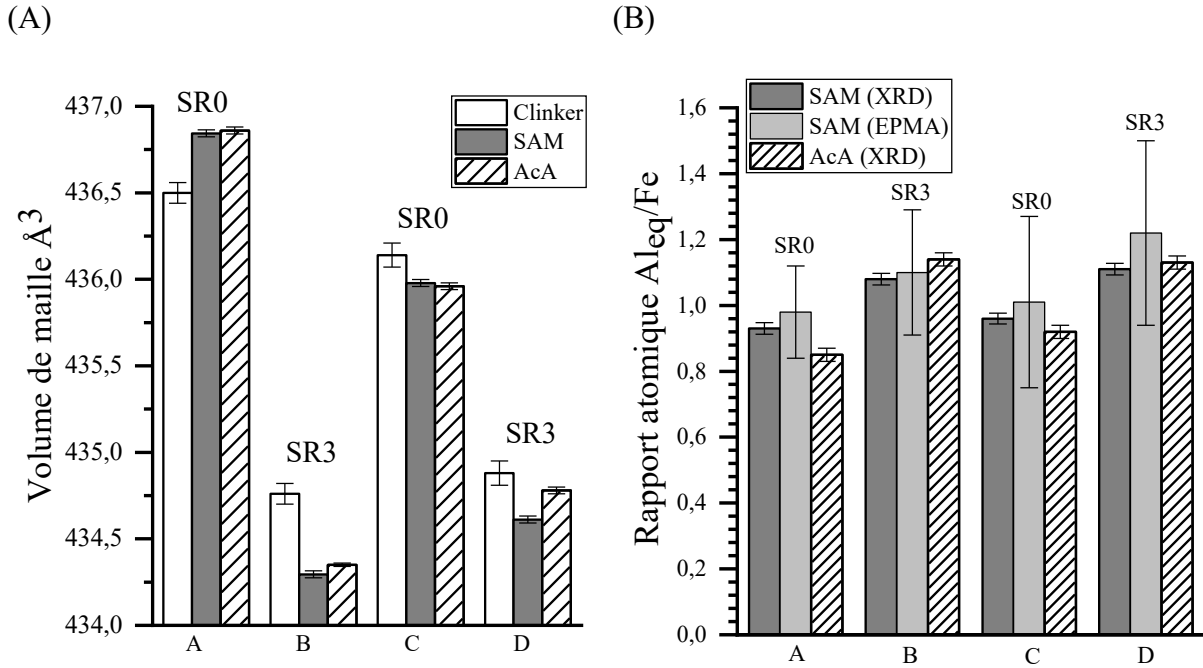


Figure 50 (A) Volume de maille de la brownmillerite pour les quatre clinkers (A, B, C et D) et les insolubles SAM. (B) Rapport atomique Al_{eq}/Fe obtenu à partir des ajustements Rietveld et des mesures de microsonde.

3.2 Microsonde de Castaing

La difficulté majeure en diffraction des rayons X est l'impossibilité de distinguer les contributions des atomes Al, Mg et Si du fait de leurs facteurs de diffusion très proches [Brown, 2006] Figure 51. Les contributions de ces atomes sont donc moyennées par la méthode et sont « vus » par les rayons X comme un atome moyen, que nous appellerons Al_{eq} avec Al_{eq} « = » Al + Mg + Si. Ainsi, le rapport atomique Al/Fe ajusté par DRX représente en réalité un rapport Al_{eq}/Fe [Le Saoût, 2011], ce qui nuit grandement à la détermination de la composition chimique par la seule diffraction. Des mesures complémentaires sont donc nécessaires pour séparer les atomes Mg, Si et Al. La microsonde de Castaing permet de distinguer ces atomes et de donner une composition chimique précise.

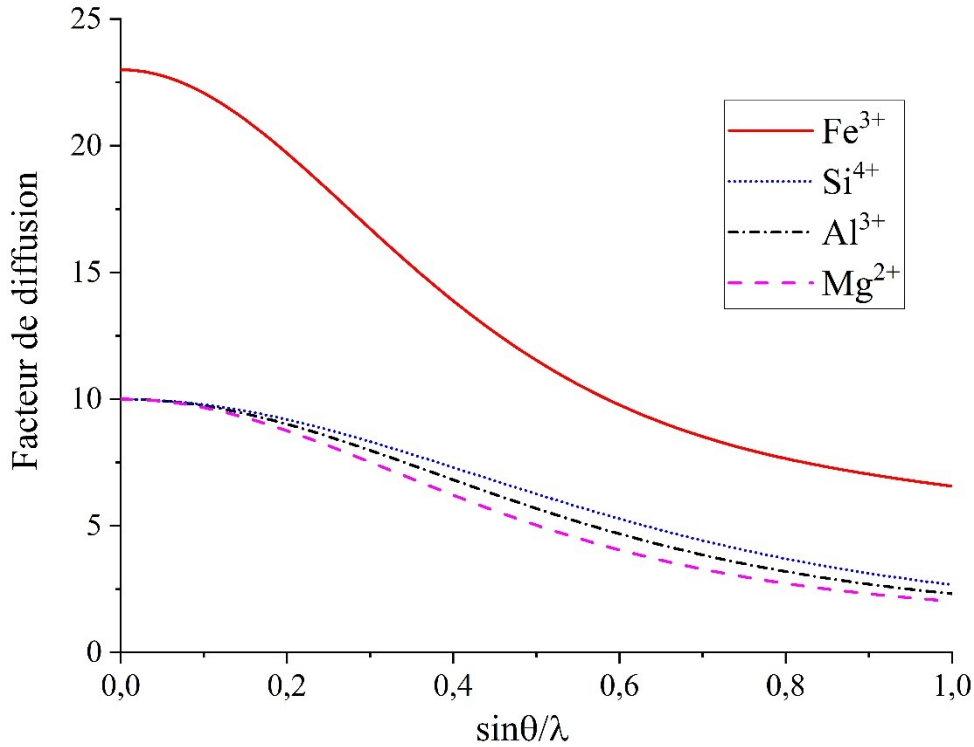


Figure 51 Facteurs de diffusion cohérents des ions Fe^{3+} , Si^{4+} , Al^{3+} et Mg^{2+} en fonction de $\sin\theta/\lambda$

Les formules structurales du ferrite normalisées à cinq atomes d'oxygène sont déterminées à partir des mesures de microsonde des insolubles SAM (Tableau 17).

Pour chaque brownmillerite, les mesures montrent une stœchiométrie en calcium légèrement supérieure à celle de la formule classique. Les quantités de Mg et de Si sont très proches, ce qui assure la neutralité électrique du cristal. D'autres impuretés telles que Ti, K, Mn et Na sont aussi détectées en quantités très faibles, environ dix fois inférieures à celles de Mg et Si. La présence de ces impuretés nécessite de réécrire la formule classique $\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$ sous la forme $\text{Ca}_v\text{Mg}_w\text{Al}_x\text{Fe}_y\text{Si}_z\text{O}_5$.

Les formules structurales des ferrites sont très semblables à celles que l'on peut trouver dans la littérature pour les ciments résistants aux sulfates [Backström, 1997] [Fletcher, 1969] [Ghose, 1979] [Gollop, 1994] [Landa-Canova, 1999] [Le Saoût, 2011] [Regourd, 1975] [Schwartz, 1971]. Il en est de même des ciments employés dans les puits de pétrole [Bergstrom, 1991/92] [Hall, 1998] [Richardson, 1993]. Les résultats de microsonde montrent que le ferrite est localement très inhomogène, avec des zones très riches en aluminium. Cela a également été rapporté par Landa-Canova et Richardson par microscope électronique à transmission [Landa-Canova, 1999] [Richardson, 1993]. D'autre part, Ball et al. ont établi que la composition du ferrite est plus riche en aluminium à la surface des grains [Ball, 1987].

La microsonde permet de calculer un rapport atomique Al/Fe réel ainsi qu'un rapport atomique (Al+Mg+Si)/Fe (Tableau 17 et Figure 50B). Le rapport (Al+Mg+Si)/Fe mesuré par microsonde est très proche du rapport atomique Al_{eq} /Fe ajusté par DRX. L'accord entre les deux méthodes

montre que la DRX est un bon outil pour estimer le rapport atomique (Al+Mg+Si)/Fe dans le ferrite. Les résultats du Tableau 17 montrent que la DRX sous-estime légèrement ce rapport.

*Tableau 17 Formule structurale moyenne obtenue à partir des mesures de microsonde avec des insolubles SAM, comparée à celle obtenue par DRX. *nombre de pointés pour chaque clinker. (Écart type entre parenthèses)*

Insoluble SAM	Formule structurale	Al/Fe	(Al+Mg+Si)/Fe	Al_{eq}/Fe
Méthode	Microsonde	Microsonde	Microsonde	DRX
Ferrite	$\text{Ca}_2\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_5$	$x/(2-x)$		$x/(2-x)$
A 5*	$\text{Ca}_{2,08(4)}\text{Mg}_{0,13(1)}\text{Al}_{0,69(8)}\text{Fe}_{0,98(8)}\text{Si}_{0,14(5)}\text{O}_5$	0,71 (11)	0,98 (14)	0,93
B 5*	$\text{Ca}_{2,05(4)}\text{Mg}_{0,10(2)}\text{Al}_{0,80(16)}\text{Fe}_{0,94(7)}\text{Si}_{0,11(5)}\text{O}_5$	0,87 (24)	1,10 (19)	1,08
C 6*	$\text{Ca}_{2,11(8)}\text{Mg}_{0,16(5)}\text{Al}_{0,67(7)}\text{Fe}_{0,98(12)}\text{Si}_{0,13(6)}\text{O}_5$	0,69 (12)	1,01 (26)	0,96
D 7*	$\text{Ca}_{2,12(3)}\text{Mg}_{0,11(1)}\text{Al}_{0,80(9)}\text{Fe}_{0,87(12)}\text{Si}_{0,13(3)}\text{O}_5$	0,95 (23)	1,22 (28)	1,11

Les facteurs de diffusion moyens $f(\text{Al}_{\text{eq}})$ des quatre insolubles (Figure 52) sont quasiment confondus avec celui de l'aluminium. Cela montre qu'il est équivalent de prendre le facteur de diffusion atomique de l'aluminium et celui de $f(\text{Al}_{\text{eq}})$ pour réaliser les ajustements Rietveld et cela donne plus de poids aux valeurs précédemment trouvées, listées dans le Tableau 17.

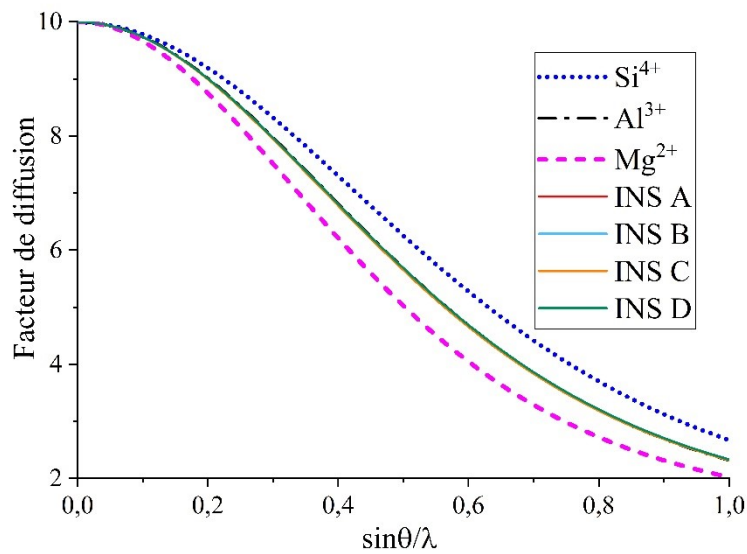


Figure 52 Facteurs de diffusion cohérents des ions Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} et des Al_{eq} des insolubles en fonction de $\sin\theta/\lambda$

Les rapports atomiques Al/Fe des quatre ferrites sont présentés à la Figure 53, qui place les divers composés sur une échelle de rapport atomique Al/Fe allant de 0 à 2. On constate que nos composés A à D se placent à une position intermédiaire entre C_6AF_2 et C_4AF purs, avec des valeurs qui correspondent bien à celles observées par ailleurs pour les ciments SR0 et SR3 et décrites dans la littérature.

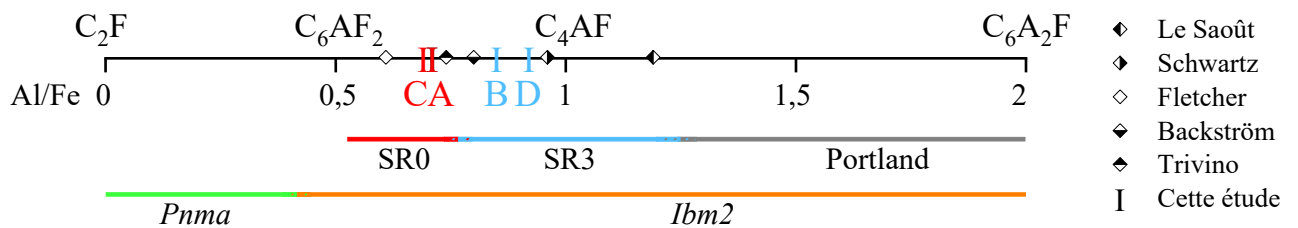


Figure 53 Solutions solide du ferrite ou des ferrites issues de ciments SR (cette étude et la littérature).

A partir des valeurs de microsonde, il est possible d'approfondir les ajustements et de déterminer la répartition des atomes dans les sites octaédriques et tétraédriques du ferrite.

Plusieurs études ont montré que le magnésium occupe préférentiellement le site octaédrique et que le silicium occupe préférentiellement le site tétraédrique [Jupe, 2001] [Maki, 1995]. Les ajustements ont été réalisés selon les hypothèses suivantes :

- La totalité du magnésium et du calcium surnuméraire occupent le site octaédrique.
- La totalité du silicium occupe le site tétraédrique.
- Le rapport Al/Fe mesuré en microsonde reste constant.

Les occupations ajustées sont donc celles de l'aluminium et du fer dans les deux sites. Les résultats sont reportés dans le Tableau 18.

On observe que le fer occupe principalement le site octaédrique et que l'aluminium occupe principalement le site tétraédrique, en accord avec la formule structurale de Colville. Néanmoins, il n'y a que peu d'aluminium en site octaédrique car il est remplacé par le magnésium et le calcium.

La diffraction neutronique sépare les ions Si^{4+} , Mg^{2+} et Al^{3+} dont les longueurs de diffusion sont différentes et permet alors de les différencier. Cependant la diffraction des neutrons nécessite une plus grande quantité de matière, ce qui est dans notre cas difficile à obtenir par dissolution sélective.

Tableau 18 Ajustement des populations des sites par DRX à partir des valeurs de microsonde

Formule structurale	
C_4AF	$\text{Ca}_2 [\text{Fe}_{0,76}\text{Al}_{0,24}] (\text{Al}_{0,76} \text{Fe}_{0,24}) \text{O}_5$
INS A	$\text{Ca}_2 [\text{Fe}_{0,68}\text{Al}_{0,11}\text{Ca}_{0,08}\text{Mg}_{0,13}] (\text{Al}_{0,58}\text{Fe}_{0,28}\text{Si}_{0,14}) \text{O}_5$
INS B	$\text{Ca}_2 [\text{Fe}_{0,69}\text{Al}_{0,16}\text{Ca}_{0,05}\text{Mg}_{0,10}] (\text{Al}_{0,65}\text{Fe}_{0,24}\text{Si}_{0,11}) \text{O}_5$
INS C	$\text{Ca}_2 [\text{Fe}_{0,67}\text{Al}_{0,06}\text{Ca}_{0,11}\text{Mg}_{0,16}] (\text{Al}_{0,59}\text{Fe}_{0,28}\text{Si}_{0,13}) \text{O}_5$
INS D	$\text{Ca}_2 [\text{Fe}_{0,61}\text{Al}_{0,16}\text{Ca}_{0,12}\text{Mg}_{0,11}] (\text{Al}_{0,64}\text{Fe}_{0,23}\text{Si}_{0,13}) \text{O}_5$

Pour confirmer les résultats de diffraction et de microsonde, d'autres techniques peuvent être employées. Nous avons ici utilisé la spectroscopie Mössbauer pour comparer nos résultats.

3.3 Spectroscopie Mössbauer des ferrites industriels

La spectroscopie Mössbauer permet de caractériser l'environnement chimique du fer des ferrites des insolubles SAM. L'élimination par dissolution des phases silicatées est nécessaire car les silicates de calcium possèdent également du fer qui pourrait nuire à l'interprétation des spectres.

Plus précisément, la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe permet d'identifier les différents sites cristallographiques du fer, leurs populations ainsi que le degré d'oxydation Fe^{3+} ou Fe^{2+} .

Des spectres Mössbauer des échantillons ont d'abord été mesurés à 15 K (Figure 54). Il est possible de déconvoluer les spectres en deux sextuplets, ce qui montre la présence de deux sites cristallographiques du fer, portant des moments magnétiques. Les paramètres hyperfins déterminés par la modélisation sont reportés dans le Tableau 19 et sont caractéristiques d'un Fer en site octaédrique et d'un fer en site tétraédrique.

Les valeurs des paramètres hyperfins sont en accord avec celles de la littérature Mössbauer du ferrite à basse température [Malveiro, 2007] [Waerenborgh, 2003]. Les valeurs du calcul des aires relatives correspondent bien à celles de l'ajustement Rietveld, et on retrouve une grande majorité du fer en site octaédrique (70%).

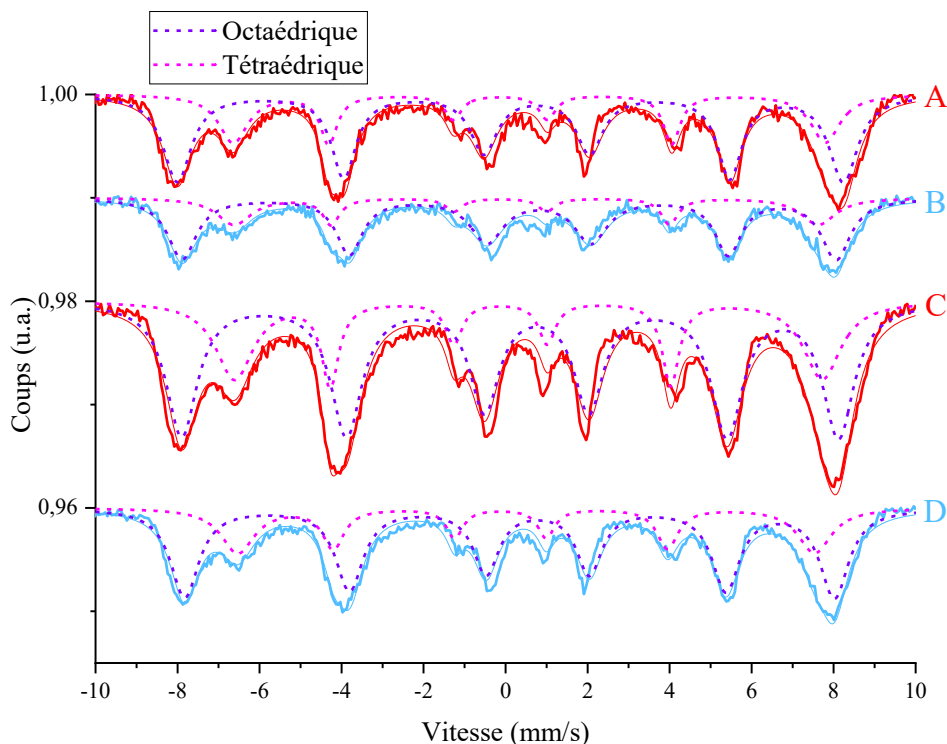


Figure 54 Spectres Mössbauer des insolubles SAM à 15 K

Tableau 19 Paramètres hyperfins des insolubles SAM à 15 K

	Site	Déplacement isomérique (mm/s)	Eclatement quadripolaire (mm/s)	B (T) ^o	Population des sites Mössbauer (%)	Population des sites DRX (%)
INS A	Octaédrique	0,45	-0,64	51	67	71
	Tétraédrique	0,22	0,68	45	32	29
INS B	Octaédrique	0,47	-0,72	50	72	74
	Tétraédrique	0,20	0,65	44	28	26
INS C	Octaédrique	0,45	-0,61	50	64	71
	Tétraédrique	0,23	0,64	44	36	29
INS D	Octaédrique	0,44	-0,66	50	64	73
	Tétraédrique	0,22	0,61	44	36	27

Des mesures Mössbauer ont également été réalisées à 300 K. Pour tous les insolubles, les spectres Mössbauer des ferrites ne présentent que du Fe^{3+} . Ils montrent clairement deux contributions qui correspondent aux deux sites cristallographiques du fer, octaédrique et tétraédrique (Figure 55). Le fer du ferrite ne possède plus de contribution magnétique à température ambiante.

Par rapport aux mesures à 15 K, on observe aussi un fond parabolique important, modélisé dans les ajustements par une bande de très grande largeur, produite par un désordre. Contrairement aux trois autres, l'insoluble A semble posséder une contribution magnétique.

Les résultats des ajustements des spectres Mössbauer à 300 K pour les contributions octaédriques et tétraédriques sont reportés dans le tableau suivant (Tableau 20).

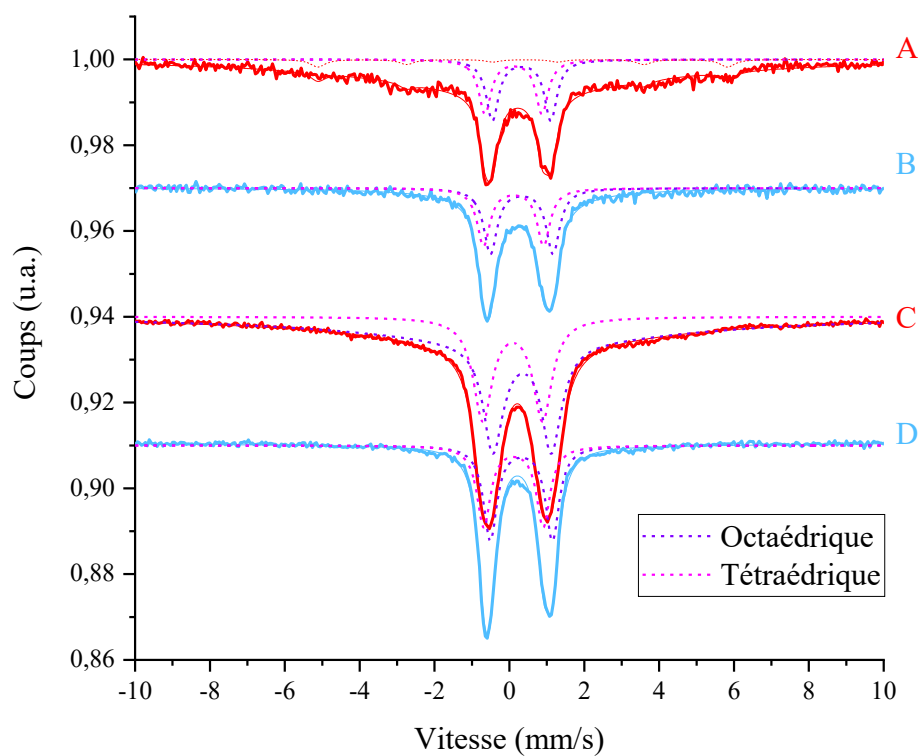


Figure 55 Spectres Mössbauer des insolubles SAM à 300 K

Tableau 20 Paramètres hyperfins des insolubles SAM à 300 K

	Site	Déplacement isomérique (mm/s)	Eclatement quadripolaire (mm/s)	% (aire relative)	Population des sites DRX (%)
INS A	Octaédrique	0,32	1,56	55	71
	Tétraédrique	0,11	1,52	45	29
INS B	Octaédrique	0,33	1,67	55	74
	Tétraédrique	0,11	1,6	45	26
INS C	Octaédrique	0,36	1,6	52	71
	Tétraédrique	0,06	1,56	48	29
INS D	Octaédrique	0,32	1,66	53	73
	Tétraédrique	0,11	1,59	47	27

Les valeurs obtenues sont proches de celles observées dans la littérature pour les ciments SR [Harchand, 1984]. Le calcul de l'aire relative permet d'estimer les populations de fer dans les sites cristallographiques. Les valeurs obtenues montrent une légère préférence du fer pour le site octaédrique, cependant ces valeurs sont très éloignées des résultats des ajustements Rietveld des sites Tableau 20. Cela peut s'expliquer par la présence de la contribution parabolique très large mentionné plus haut qui nuit à l'interprétation des spectres.

Nous venons de décrire très précisément la cristallographie des ferrites industriels par différentes méthodes d'analyses chimiques et physiques. En parallèle, nous pouvons rapprocher ces résultats à ceux obtenus avec les ferrites synthétiques.

4 Ferrite de synthèse

4.1 Ferrites sans impuretés

Dans le but de comparer la réactivité des ferrites industriels à celle des ferrites synthétiques, des ferrites sans impuretés ont été synthétisés sur une large gamme de composition, ($Al/Fe = 0 ; 0,1 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 ; 1$ et 2). Leur cristallographie a été caractérisée par diffraction des rayons X et par spectroscopie Mössbauer.

4.1.1 Diffraction des rayons X

Au-delà de l'étude cristallographique, la diffraction des rayons X permet de vérifier la pureté des synthèses. Toutes les synthèses sont exemptes d'impuretés, excepté le ferrite $Al/Fe = 2$ qui contient 12,7 % en masse de C_3A et 1,4 % de $C_{12}A_7$. L'apparition de ces aluminates est associée à la valeur élevée du rapport atomique Al/Fe , l'incorporation de l'aluminium dans le ferrite devient très difficile et on observe alors la formation de C_3A et de $C_{12}A_7$ [Redhammer, 2004] [Smith, 1962]. Les diffractogrammes des synthèses sont représentés Figure 56.

Nous avons montré précédemment que la diffraction des rayons X est capable de retrouver de manière précise le rapport atomique Al/Fe dans le ferrite. Afin de vérifier si cela fonctionne aussi pour les ferrites synthétiques, nous avons ajusté l'occupation des sites octaédriques et tétraédriques ainsi que les paramètres de maille. Les résultats des ajustements sont reportés dans le Tableau 21. La structure utilisée pour les ajustements est l'ICSD 14296 (*Pnma*) [Colville, 1970] pour le ferrite avec $Al/Fe = 0$ et l'ICSD 9197 (*Ibm2*) [Colville, 1971] pour les autres ferrites. Le cas du ferrite $Al/Fe = 0,1$ est particulier, en effet la structure dans laquelle il devrait cristalliser est *Pnma*, cependant le diffractogramme montre une structure de type *Ibm2*, dont la

raie de diffraction 121 est quasiment éteinte. Plusieurs synthèses dans la zone de transition $Pnma/Ibm2$ seraient nécessaires afin de mieux comprendre le changement de structure.

On remarque que les rapports atomiques Al/Fe obtenus par l'ajustement Rietveld sont proches des rapports Al/Fe ciblés, ce qui confirme une bonne incorporation du fer et de l'aluminium dans le ferrite et l'absence de phases annexes, à l'exception du ferrite Al/Fe = 2. Par contre, pour le rapport Al/Fe = 2, où on trouve également C_3A et $C_{12}A_7$, on atteint la limite de la capacité de la brownmillerite à incorporer l'aluminium.

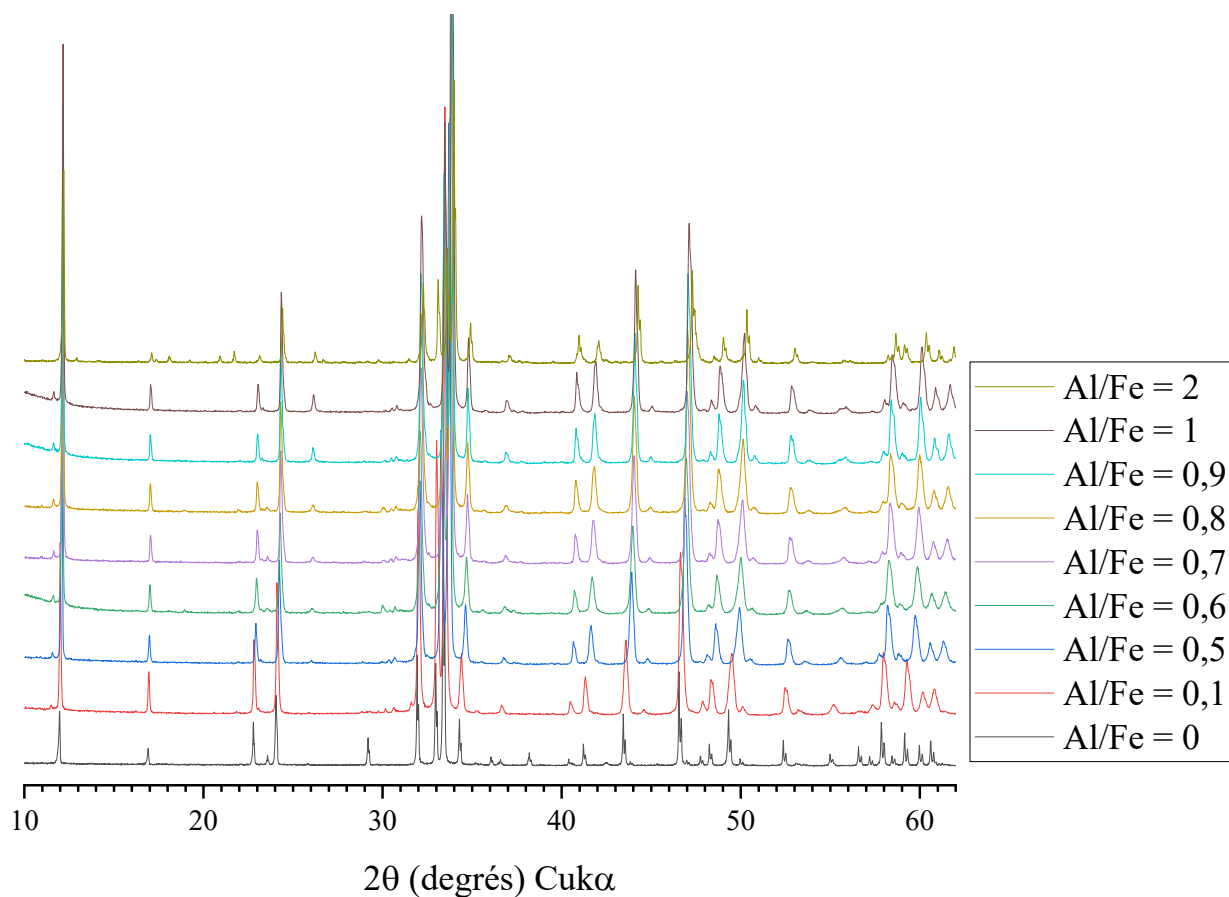


Figure 56 Diffractogrammes des ferrites de synthèse

Tableau 21 Résultats des ajustements Rietveld des ferrites de synthèse

Al/Fe cible	Al/Fe ajusté	x ajusté	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Rwp	R-Bragg
0	0	0	5,59888 (4)	14,7673 (1)	5,42808 (3)	448,79 (1)	12,116	7,867
0,1	0,19	0,32	5,5889 (2)	14,7287 (6)	5,4199 (2)	446,16 (3)	18,224	9,354
0,5	0,58	0,73	5,5755 (2)	14,6065 (5)	5,3796 (1)	438,11 (2)	14,923	6,983
0,6	0,61	0,75	5,5734 (2)	14,5926 (5)	5,3725 (2)	436,94 (2)	12,810	5,297
0,7	0,78	0,88	5,5695 (1)	14,5738 (4)	5,3670 (1)	435,63 (2)	13,088	5,196
0,8	0,87	0,93	5,5651 (1)	14,5589 (4)	5,3602 (1)	434,29 (2)	11,831	4,761
0,9	0,89	0,94	5,5622 (1)	14,5462 (3)	5,3547 (1)	433,24 (2)	10,322	3,667
1	0,99	1,00	5,5569 (1)	14,5337 (3)	5,3484 (1)	431,95 (2)	9,601	3,435
2	1,54	1,21	5,5413 (1)	14,4863 (2)	5,3258 (1)	427,51 (1)	12,819	7,539

La Figure 57 représente le volume de maille en fonction de la proportion (x) d'aluminium. On constate que nos résultats s'intègrent très bien aux valeurs trouvées par Redhammer. Pour éviter le biais induit par la présence des aluminates C_3A et $C_{12}A_7$, la valeur de x reportée sur la figure n'est pas la valeur ciblée lors de la synthèse mais celle donnée par l'ajustement Rietveld.

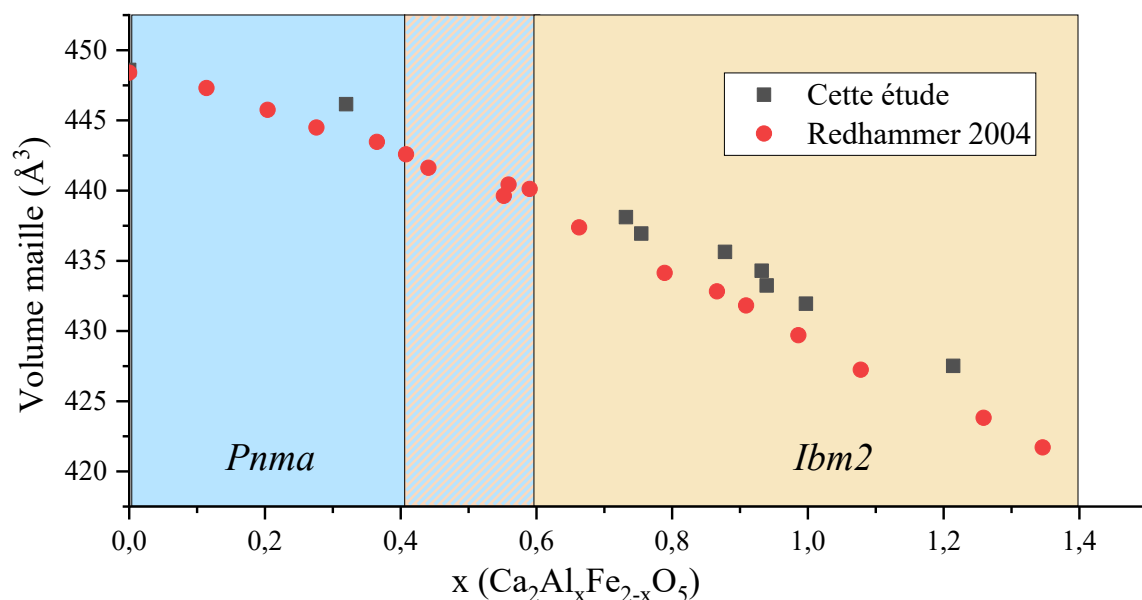


Figure 57 Synthèses de cette étude et de Redhammer : volumes de maille en fonction de x

Effet du modèle structural sur les ajustements :

Il existe différents modèles structuraux de ferrites qui correspondent à différentes études et différents rapports Al/Fe [Redhammer, 2004] [Vanpeteghem, 2008].

Il est donc légitime de se poser la question de savoir si l'un de ces modèles structuraux est mieux adapté pour l'ajustement Rietveld. Comme les ajustements que nous réalisons laissent libres les valeurs des paramètres de maille et des occupations des sites, les différences entre les divers modèles structuraux ajustés vont principalement porter sur les positions atomiques relatives dans la maille et sur les paramètres de vibration atomiques.

Considérons par exemple l'interprétation du diffractogramme du ferrite Al/Fe = 0,5, soit C_6AF_2 ($x = 0,67$). Nous avons utilisé deux modèles structuraux (*Ibm2*) : le modèle structural de Colville [Colville, 1971] où Al/Fe = 1 (ICSD 9197) et celui de Redhammer [Redhammer, 2004] où Al/Fe = 0,5 (ICSD 98832).

Les valeurs des ajustements obtenues (Tableau 22) sont très semblables, quel que soit le modèle structural utilisé. Le résidu R-Bragg de chacun des modèles, qui traduit la justesse de l'ajustement, est quasiment identique. Seul le rapport Al/Fe diffère légèrement. C'est un résultat important car il confirme que l'utilisation du modèle de Colville, le plus répandu dans l'industrie et la littérature, est très suffisant pour ajuster les paramètres de maille et les occupations des sites octaédriques et tétraédriques sur un diagramme de diffraction de poudre.

Tableau 22 Comparaison de deux modèles structuraux pour l'ajustement d'un diagramme de ferrite.

Al/Fe ciblé	Structure (ICSD)	Al/Fe ajusté	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Rwp	R-Bragg
0,5	98832 (Al/Fe=0,5)	0,55	5,5755 (2)	14,6066 (5)	5,3795 (1)	438,10 (2)	14,556	7,138
0,5	9197 (Al/Fe=1)	0,58	5,5755 (2)	14,6065 (5)	5,3796 (1)	438,11 (2)	14,923	6,983

4.1.2 Mössbauer

Comme pour le ferrite industriel, il est possible de déterminer par spectroscopie Mössbauer la répartition du fer dans les sites octaédriques et tétraédriques. Les spectres Mössbauer à 4 K ont été mesurés pour différents ferrites synthétiques (Figure 58). A cette température, le fer du ferrite possède une interaction magnétique. L'ajustement des spectres montre deux sites cristallographiques, correspondant aux sites octaédriques et tétraédriques. Les paramètres hyperfins ainsi que les résultats des ajustements, comparés à ceux de la diffraction des rayons X sont reportés dans le Tableau 23.

Les valeurs des paramètres hyperfins sont typiques de la littérature sur le sujet [Redhammer, 2004] [Redhammer, 2005]. Ils sont très fortement liés à la proportion d'aluminium. La Figure 59 montre une diminution du déplacement isomérique (IS) et de l'écart quadripolaire (EQ) avec l'augmentation de la proportion d'aluminium.

L'accord entre les populations des sites obtenues par spectroscopie Mössbauer et par DRX montre que ces deux techniques sont complémentaires, ce qui améliore notre confiance dans ces valeurs.

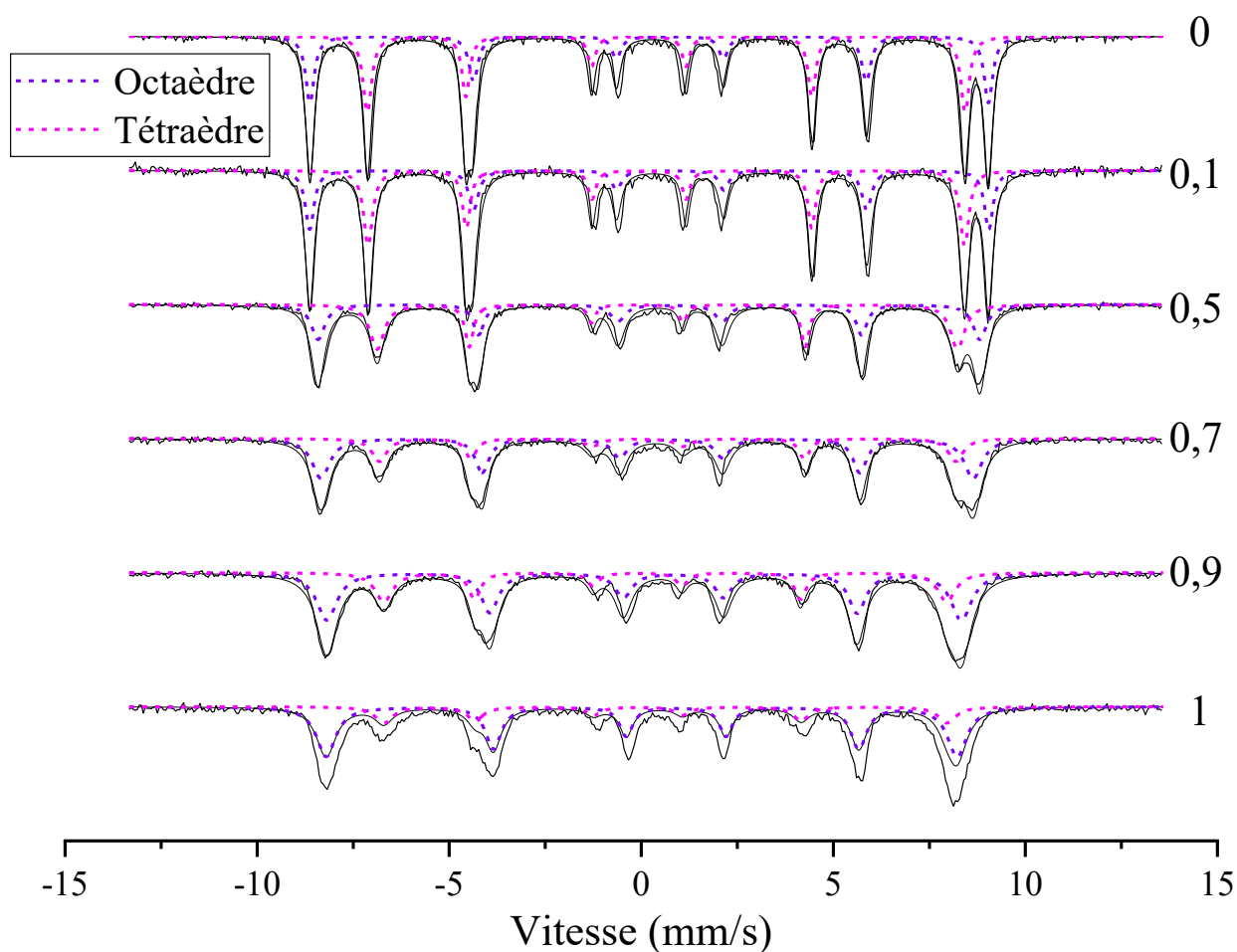


Figure 58 Spectres Mössbauer des ferrites de synthèse à 4 K

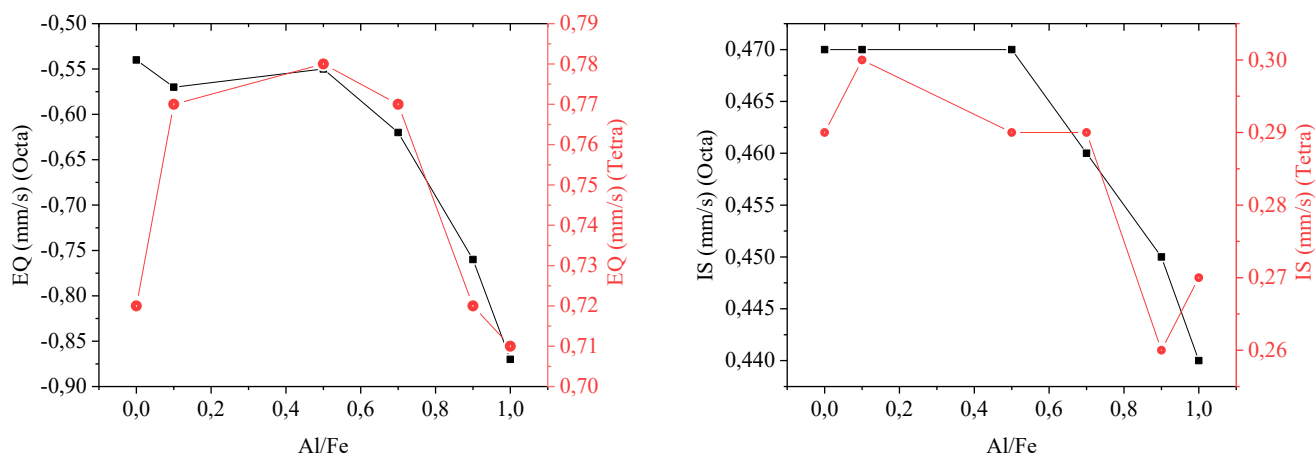


Figure 59 Evolution des paramètres hyperfins en fonction du rapport Al/Fe

Tableau 23 Paramètres hyperfins et occupations des sites ajustées par DRX

Rapport Al/Fe	Site	IS (mm/s)	EQ (mm/s)	B (T) ^o	% (aire relative)	Occupation DRX
0	Octaédrique	0,47	-0,54	54,8	49	50
	Tétraédrique	0,29	0,72	48,1	51	50
0,1	Octaédrique	0,47	-0,57	54,4	56	60
	Tétraédrique	0,30	0,77	48,0	44	40
0,5	Octaédrique	0,47	-0,55	53,4	62	66
	Tétraédrique	0,29	0,78	47,0	38	34
0,7	Octaédrique	0,46	-0,62	52,5	69	70
	Tétraédrique	0,29	0,77	46,5	31	30
0,9	Octaédrique	0,45	-0,76	51,2	75	71
	Tétraédrique	0,26	0,72	45,5	25	29
1	Octaédrique	0,44	-0,87	50,9	73	72
	Tétraédrique	0,27	0,71	45,4	24	28

4.2 Ferrites avec impuretés

En parallèle des ferrites sans impuretés, plusieurs essais de synthèses ont été réalisés dans le but d'incorporer du silicium et du magnésium. Le but final de ces synthèses est de comparer les réactivités des ferrites industriels et synthétiques pour un même taux d'impuretés.

Les synthèses réalisées le furent donc sur la base des formules des ferrites industriels, elles-mêmes dérivées des mesures de microsonde de Castaing (Tableau 17).

Cependant, la totalité des diffractogrammes des ferrites synthétiques avec impuretés ont présenté des pics de diffraction appartenant au périclase, à la bélite ou à l'alite (Figure 60). L'analyse quantitative de ces phases correspond relativement bien aux proportions d'oxydes SiO_2 et MgO ajoutées au départ, ce qui signifie qu'il n'y a pas ou très peu d'incorporation de silicium et de magnésium. Dans certains cas, il est difficile d'évaluer l'incorporation du silicium car la quantification des silicates de calcium est délicate du fait de leur mauvaise cristallinité et de la superposition des raies des diverses phases.

D'autres essais ont été réalisés avec de la silice, soit amorphe soit cristalline, pour déterminer si la cristallinité de la silice influe sur son incorporation dans le ferrite. Les résultats ont montré que l'alite se formait quel que soit le type de silice, dont la cristallinité n'affecte donc pas de manière significative son incorporation.

Une voie possible pour améliorer le protocole serait de se rapprocher des conditions d'un four de cimenterie en augmentant la température à 1450°C , afin que le ferrite passe en phase liquide. Cependant cela n'était pas possible dans nos conditions, les creusets utilisés ne pouvant pas supporter de telles températures.

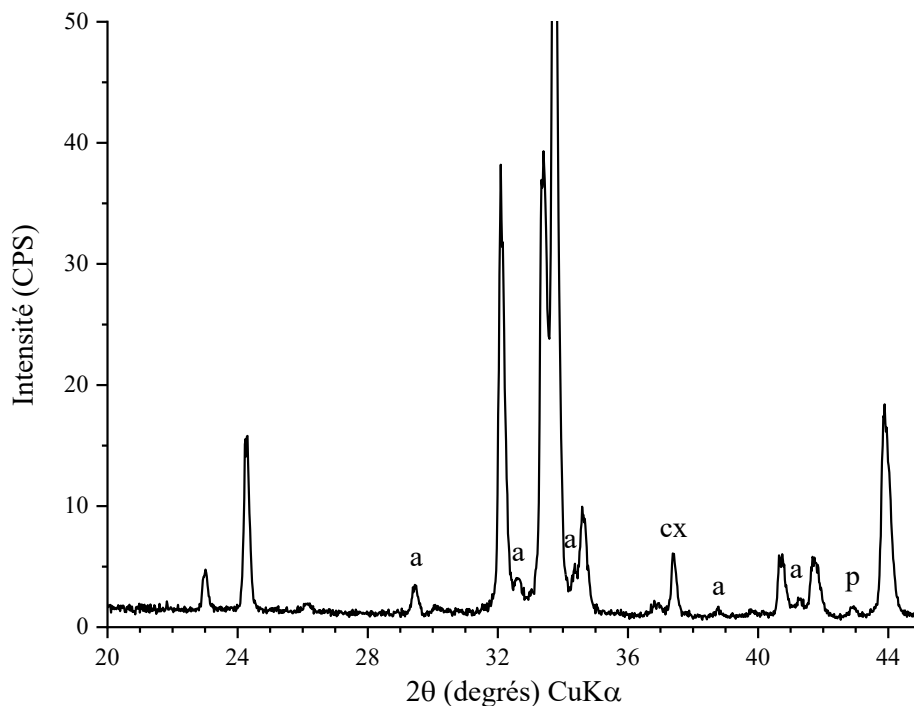


Figure 60 Diffractogramme de l'insoluble C synthétique (a : alite; p : périclase; cx : chaux)

Devant l'impossibilité de reproduire les ferrites industriels en laboratoire, nous n'avons donc pas pu comparer la réactivité du ferrite industriel à celle de son homologue synthétique contenant les mêmes proportions d'impuretés.

4.3 Différences entre ferrites synthétiques et industriels

Il existe de nombreuses différences entre les ferrites synthétiques et les ferrites industriels. Du point de vue de la chimie, les ferrites industriels possèdent des impuretés de silicium et magnésium, qui sont très difficiles à incorporer dans les ferrites synthétiques.

Du point de vue de la physique, les ferrites sont très différents entre eux. En effet, les ferrites industriels sont issus de la trempe de la phase liquide, alors que les ferrites synthétiques sont synthétisés par voie solide. Leurs températures de cuisson ne sont donc pas les mêmes, environ 1450°C pour les composés industriels et 1300°C pour les synthèses. La température de cuisson pouvant influencer l'hydraulicité des phases du ciment, cette différence est donc à prendre en compte pour les études de réactivité.

Le paramètre qui s'avère avoir le plus d'importances pour l'étude de la réactivité est la surface spécifique entre les ferrites car la vitesse de dissolution lui est proportionnelle. Les mesures de BET montrent que les ferrites synthétiques ont une surface spécifique de l'ordre de 7000 cm².g⁻¹ alors que celle des insolubles AcA est supérieure à 30000 cm².g⁻¹.

Les tailles des grains sont aussi très différentes. Pour les synthèses, le diamètre médian (d₅₀) des grains est d'environ 30 μm (Figure 61), alors que pour les insolubles SAM, il est de 12 μm (Figure 62).

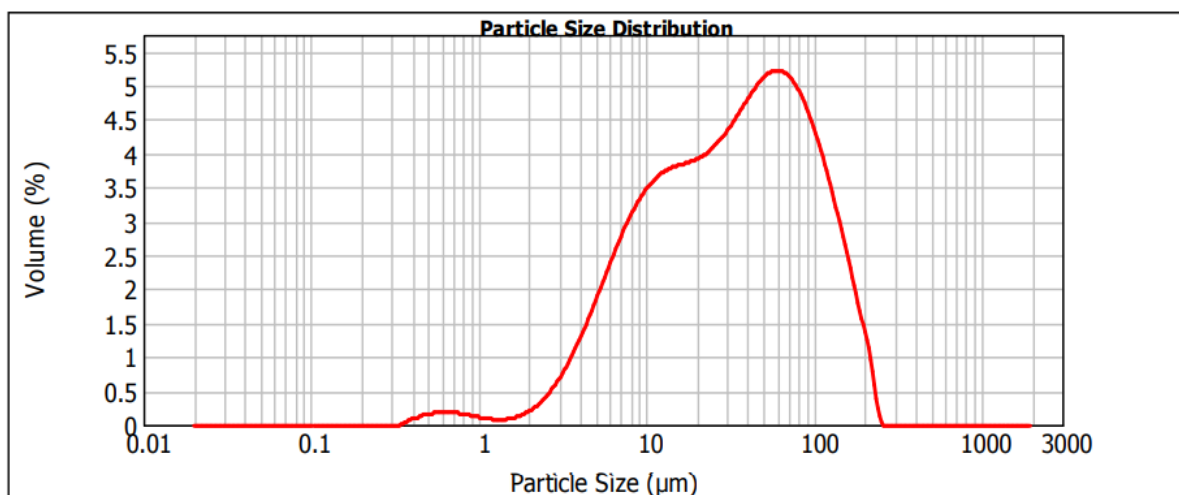


Figure 61 Courbe granulométrique du ferrite synthétique Al/Fe = 0,7

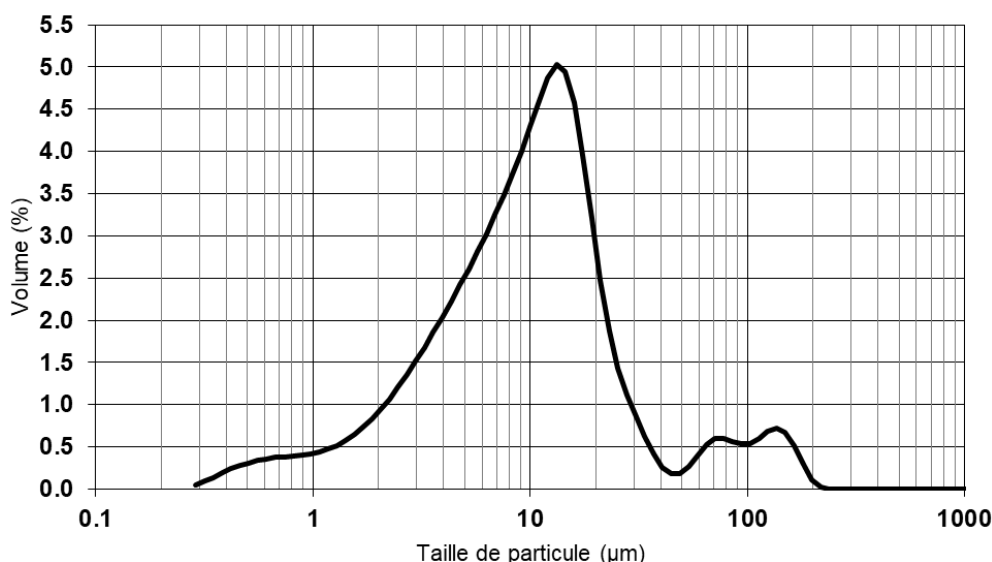


Figure 62 Courbe granulométrique de l'insoluble SAM B

Par ailleurs, les nombreuses différences, chimiques et physiques, entre ferrites synthétiques et industriels, peuvent rendre difficile l'interprétation des différences de réactivité.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, quatre clinkers bas C_3A (deux SR0 et deux SR3) ont été étudiés et les silicates caractérisés par dissolution KOSH. Leurs ferrites ont été extraits par dissolution sélective afin d'étudier leur cristallographie. Deux étapes de dissolution furent employées : la première étape est une dissolution classique « SAM » afin de dissoudre les silicates de calcium et la chaux libre, suivie par une deuxième étape avec l'acide acétique (appelée « AcA »), qui n'a jusqu'ici été utilisée qu'une fois dans la littérature, pour dissoudre le C_3A et les phases sulfatées.

Le protocole SAM dissout de manière efficace les phases silicatées, C_3S et C_2S , ainsi que la chaux libre. Ce protocole est quantitatif et permet alors une meilleure identification et quantification des phases présentes dans le clinker. On observe néanmoins dans l'insoluble SAM du clinker A des phases sulfatées qui sont absentes du clinker d'origine. Ces phases pourraient provenir de la précipitation des sulfates et des alcalins contenus dans les silicates car le clinker A possède un rapport atomique SO_3/Na_2O_{eq} élevé. Le protocole à l'acide acétique dissout tout le C_3A et les phases sulfatées, mais il dissout également près de 30% en masse du ferrite : il est donc approprié pour des expériences de réactivité mais inadapté pour des études cristallographiques.

La cristallographie des ferrites, plus particulièrement la détermination des paramètres structuraux et du rapport Al/Fe, fut déduite de l'analyse de Rietveld à partir des diagrammes de diffraction des insolubles SAM. Le ferrite de tous les échantillons cristallise dans le groupe d'espace *Ibm2*. Pour déterminer les paramètres de maille, il est inutile d'avoir recours aux insolubles car ils peuvent être déduits directement des diffractogrammes du clinker. Des formules structurales ont été déterminées par microsonde de Castaing à partir des insolubles

SAM. On observe un bon accord entre les rapports Al_{eq}/Fe obtenus par microsonde et par DRX, ce qui conforte la diffraction comme un excellent outil pour déterminer la formule structurale du ferrite, outil beaucoup plus simple à mettre en œuvre que la sonde de Castaing. Les deux familles de ferrites ont été clairement identifiées, à la fois par la DRX et par la microsonde : la famille SR0 avec un rapport $Al/Fe \approx 0,7$ et la famille SR3 avec un rapport $Al/Fe \approx 0,9$. La famille SR0 possède un volume de maille plus grand que la famille SR3, ce qui s'explique bien par une incorporation plus importante de l'aluminium dans les SR3. Les aluminates sont complètement décorrélés des silicates. L'accord entre spectroscopie Mössbauer et DRX sur la répartition du fer dans les sites octaédriques et tétraédriques est bon, ce qui conforte la complémentarité de ces méthodes pour étudier le ferrite des ciments.

Les ferrites de synthèse furent eux aussi étudiés par DRX et spectroscopie Mössbauer. Là encore, l'accord entre les techniques est bon. Les ajustements Rietveld des ferrites synthétiques montrent que leurs paramètres structuraux s'intègrent bien dans la littérature. L'impossibilité de pouvoir incorporer des impuretés dans les ferrites de synthèse montre les limites de leur utilisation en temps que simulation du ferrite industriel. D'où la nécessité de travailler quand même sur ces matériaux réels.

Nous avons montré ici comment obtenir et caractériser les ferrites industriels et synthétiques. Nous allons maintenant nous intéresser à la réactivité du ferrite ainsi que les hydrates formés lors de l'hydratation dans différents milieux réactionnels.

Chapitre 4 – Réactivité du ferrite de calcium

Introduction

Ce chapitre sera consacré à l'étude de la réactivité du ferrite dans différents milieux simulant la solution interstitielle d'une pâte de ciment et un environnement sulfaté.

L'objectif est ici d'identifier l'influence du rapport Al/Fe du ferrite sur sa réactivité.

L'étude s'est portée sur les ferrites synthétiques, les insolubles SAM et les insolubles AcA.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'hydratation du ferrite en l'absence de sulfate. La réactivité a été suivie par ICP-OES et conductivité en eau pure puis en solution saturée d'hydroxydes de calcium. Le choix de ces solutions a été motivé par la volonté d'observer l'effet d'une forte concentration d'ions Ca^{2+} et OH^- en solution sur la réactivité du ferrite, car la solution interstitielle d'une pâte de ciment est très proche d'une solution saturée en hydroxyde de calcium. A l'issue des suivis d'hydratation, les phases solides ont été caractérisées par DRX. Les hydrates formés ainsi que l'incorporation du fer ont été étudiés. Des arrêts d'hydratation ont été effectués pour observer certains hydrates très instables. Les insolubles SAM possèdent du C_3A et des sulfates alcalins, ce qui va jouer sur leur réactivité, c'est pourquoi nous exposerons les différences entre les résultats de réactivité des insolubles SAM et AcA.

La deuxième partie du chapitre est consacrée à l'étude de l'hydratation du ferrite en présence de sulfate. La réactivité a été étudiée en solution saturée de gypse puis en solution saturée de gypse et d'hydroxyde de calcium identiquement à ce qui a été mené sans sulfate. Ces deux solutions représentent les deux compositions « modèles » de la solution interstitielle du ciment gypsé. L'incorporation du fer dans l'ettringite issue de l'hydratation du ferrite en présence de gypse est aussi présentée.

Pour finir, deux expériences de durabilité ont été réalisées dans l'objectif de simuler l'attaque sulfatique externe du ferrite, c'est à dire hydrater le ferrite dans des conditions réelles, puis de soumettre les hydrates obtenus à un environnement sulfaté.

1 Réactivité sans sulfates

1.1 Réactivité des ferrites en eau pure

L'hydratation du ferrite dans l'eau pure (solution très diluée avec un rapport massique eau sur ciment $E/C = 400$ et une température de 25 °C) a été suivie par conductivité de la solution pendant sept jours. A l'issue de cette échéance, la suspension a été filtrée, la phase liquide analysée par ICP et la phase solide par DRX. Les concentrations en calcium et aluminium dans les solutions permettent de déterminer les écarts à l'équilibre, aussi appelé Indices de Solubilité (IS), des solides susceptibles d'être présents dans ces systèmes au moyen du logiciel Phreeqc (PHREEQC Interactive – USGS). La base de données thermodynamiques utilisée est la Cemdata18.1 [Lothenbach, 2019].

1.1.1 Hydratation à 7 jours

Les phases identifiées par DRX et le dosage de la solution après 7 jours sont donnés dans le Tableau 24. On note la présence de carbonates, tels que le monocarboaluminate, l'hémi-carbonate mais aussi le monocarboaluminate avec une stœchiométrie en eau différente, noté Mc^* (pic à $11,4^\circ$ $CuK\alpha$) (Figure 63 et Figure 64) [Dilnesa, 2011]. Ce dernier ne possède pas de modèle structural précis, ce qui rend l'analyse quantitative par DRX très difficile. De plus, ces phases sont très sensibles à l'orientation préférentielle. Elles sont désignées sous l'appellation « carbonates » dans la suite de l'étude.

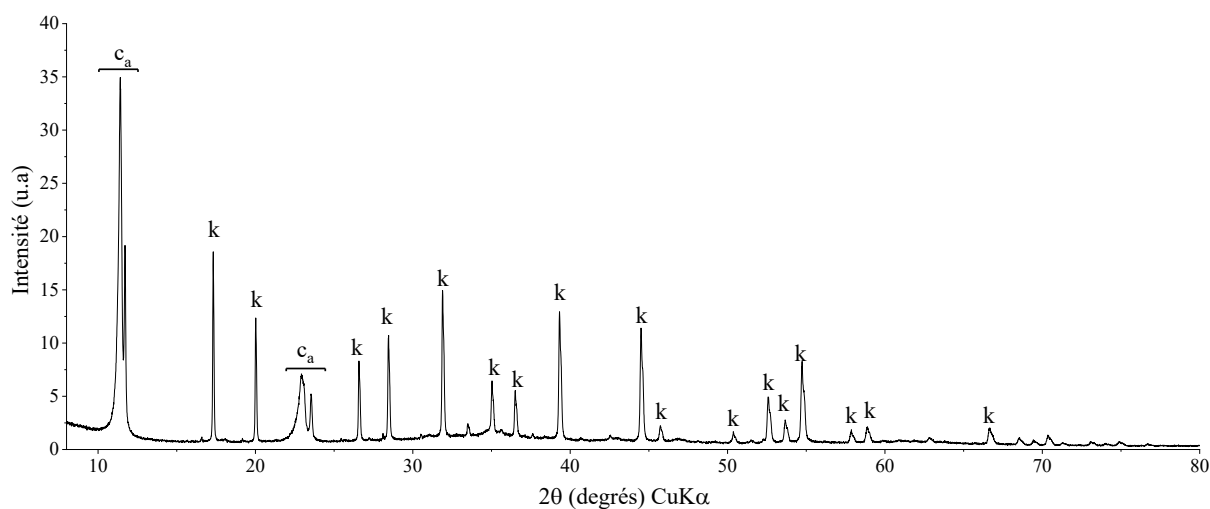


Figure 63 Diffractogramme de l'insoluble A AcA hydraté 7 jours en eau pure. c_a : carbonates, k : katoite.

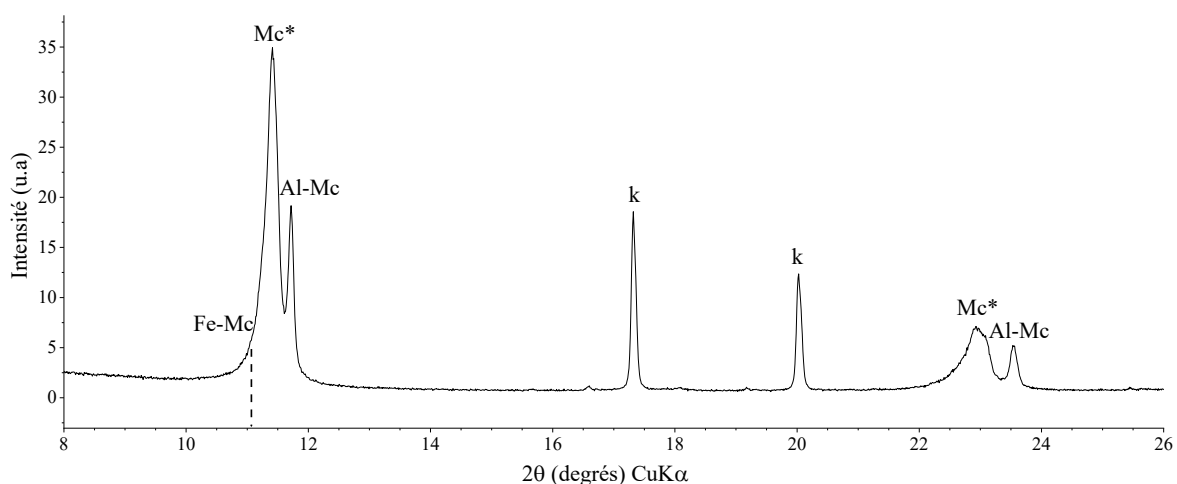


Figure 64 Diffractogramme de l'insoluble A AcA hydraté 7 jours en eau pure. Fe-Mc : Monocarboferrate, Al-Mc : Monocarboaluminate, Mc^* : Monocarboaluminate avec stœchiométrie en eau différente, k : katoite.

L'évolution de la conductivité en fonction du temps pour les insolubles AcA et les synthèses est représentée à la Figure 65. Comme les concentrations des matériaux anhydres sont importantes, les réactions de dissolution et précipitation sont très vite simultanées.

En ce qui concerne les ferrites de synthèse, les phases ayant un rapport Al/Fe très bas (Al/Fe = 0 et Al/Fe = 0,1) ne réagissent pas au cours des sept jours dans l'eau pure : aucune précipitation d'hydrates n'est observée. Cela se traduit par une courbe de conductivité quasiment plane et très proche de 0 mS/cm et des concentrations en calcium et en aluminium très faibles. Pour les ferrites avec un rapport Al/Fe = 0,5 et 0,6, la conductivité augmente pendant deux jours puis atteint un plateau. Cette augmentation de la conductivité est synonyme d'une dissolution partielle du ferrite, ce qui est cohérent avec les concentrations de calcium et d'aluminium mesurées par ICP. Cependant, aucun hydrate cristallin n'est observé par DRX, ce qui n'exclut pas la précipitation d'un gel de FH₃ ou d'aluminate de calcium.

Pour les ferrites ayant des rapports Al/Fe plus élevés, c'est-à-dire de 0,7 à 2, la conductivité de la solution augmente dans les premiers instants des expériences menées. Une augmentation de la conductivité signifie qu'il y a quantitativement plus de moles d'ions issues de la dissolution des phases anhydres qu'il n'y a de moles d'ions consommées par la précipitation des hydrates.

La dissolution étant prédominante, on peut considérer que la pente initiale de la courbe de conductivité est fonction de la vitesse de dissolution du ferrite. Si on trace cette pente en fonction du rapport Al/Fe pour la première heure d'hydratation pour les ferrites synthétiques, on remarque qu'elle augmente linéairement avec le rapport Al/Fe (Figure 66). On peut donc en conclure que la vitesse de dissolution augmente avec le rapport Al/Fe. Des résultats semblables ont été obtenus par Carlson pour la première heure d'hydratation [Carlson, 1964].

Après l'augmentation initiale rapide de la conductivité, on observe un ralentissement puis un pseudo-plateau après 16 heures puis une forte chute au bout de 24 heures. Par analogie avec ce qui a été observé sur l'hydratation du C₃A [Poupelloz, 2019], le ralentissement peut correspondre à la précipitation d'hydrates métastables en parallèle avec la poursuite de la dissolution des ferrites.

La forte chute, qui intervient dans les deux premiers jours, peut être attribuée [Perez, 2002] à l'épuisement des anhydres et à la précipitation de la katoite au détriment des hydrates métastables qui se dissolvent.

Le pseudo palier final de la courbe de conductivité, après quatre à cinq jours d'hydratation, signifie que la réaction se rapproche d'un équilibre et que les concentrations des ions deviennent stables : le système se rapproche alors de la solubilité de la katoite. En effet, les calculs effectués au moyen du logiciel Phreeqc à partir des dosages par ICP, réalisée à 7 jours, montrent que le système est très proche de la solubilité de la katoite (Tableau 24). Les indices de saturation négatifs peuvent s'expliquer par la précipitation observée des carbonates. Pour ces ferrites (Al/Fe ≥ 0,7), le ferrite anhydre est complètement dissout après 7 jours en eau pure,

l'hydratation est donc totale et l'hydrate cristallin principal identifié par DRX est la katoite (Figure 67).

Ces résultats semblent converger vers l'existence d'une valeur pivot de $Al/Fe = 0,7$ pour le ferrite synthétique qui, en-dessous, induirait une « stabilité » du ferrite et au-dessus une réactivité plus ou moins élevée. Bien entendu, cette valeur est valable pour nos conditions de mesures (température, E/C, type de solution, temporalité etc.).

La même expérience a été réalisée avec les insolubles SAM et AcA. Pour les insolubles SAM, le monosulfoaluminat de calcium $C_4A\bar{S}H_{12}$ précipite principalement du fait de la présence des sulfates alcalins, ce qui n'est pas entièrement dépendant de la réactivité intrinsèque du ferrite mais plutôt de la quantité de sulfate dans l'insoluble. La présence de C_3A peut aussi fausser les interprétations. La réactivité des ferrites industriels a donc été étudiée via la réactivité des insolubles AcA, où les sulfates et le C_3A sont absents.

Tous les ferrites AcA s'hydratent complètement en eau pure en sept jours, il ne reste plus de ferrite anhydre et l'hydrate principal observé est la katoite. La réactivité des ferrites industriels dans l'eau pure est cohérente avec les résultats précédents obtenus sur des ferrites de synthèses et leur rapport Al/Fe mesuré en microsonde de Castaing. En effet, ils possèdent un rapport atomique Al/Fe juste au-dessus de la valeur pivot $Al/Fe = 0,7$. Néanmoins, l'hydratation complète des insolubles peut aussi être un effet de leurs surfaces spécifiques plus élevées que celles des composés de synthèses (Chapitre 3 – 4.3).

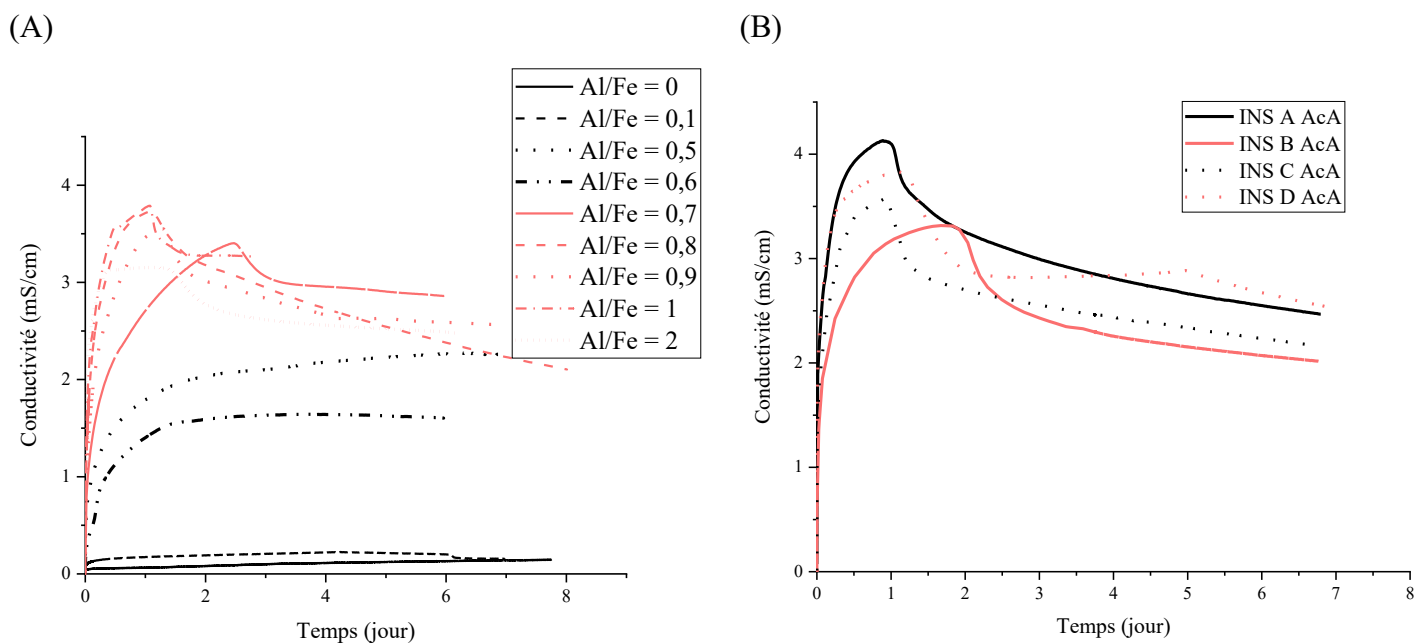


Figure 65 Evolution de la conductivité du ferrite synthétique (A) et de l'insoluble AcA (B) en eau pure, E/C = 400 à 25°C

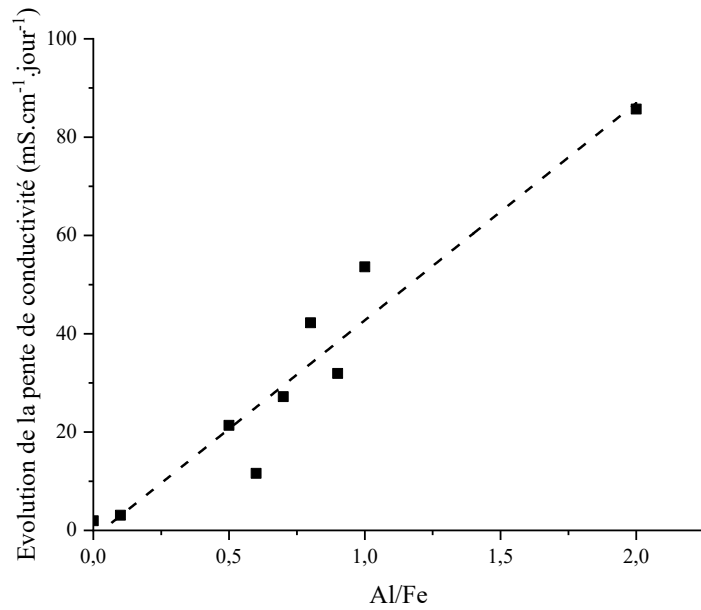


Figure 66 Évolution de la pente à l'origine de la conductivité (évaluée sur la première heure) en fonction du rapport Al/Fe pour les ferrites synthétiques

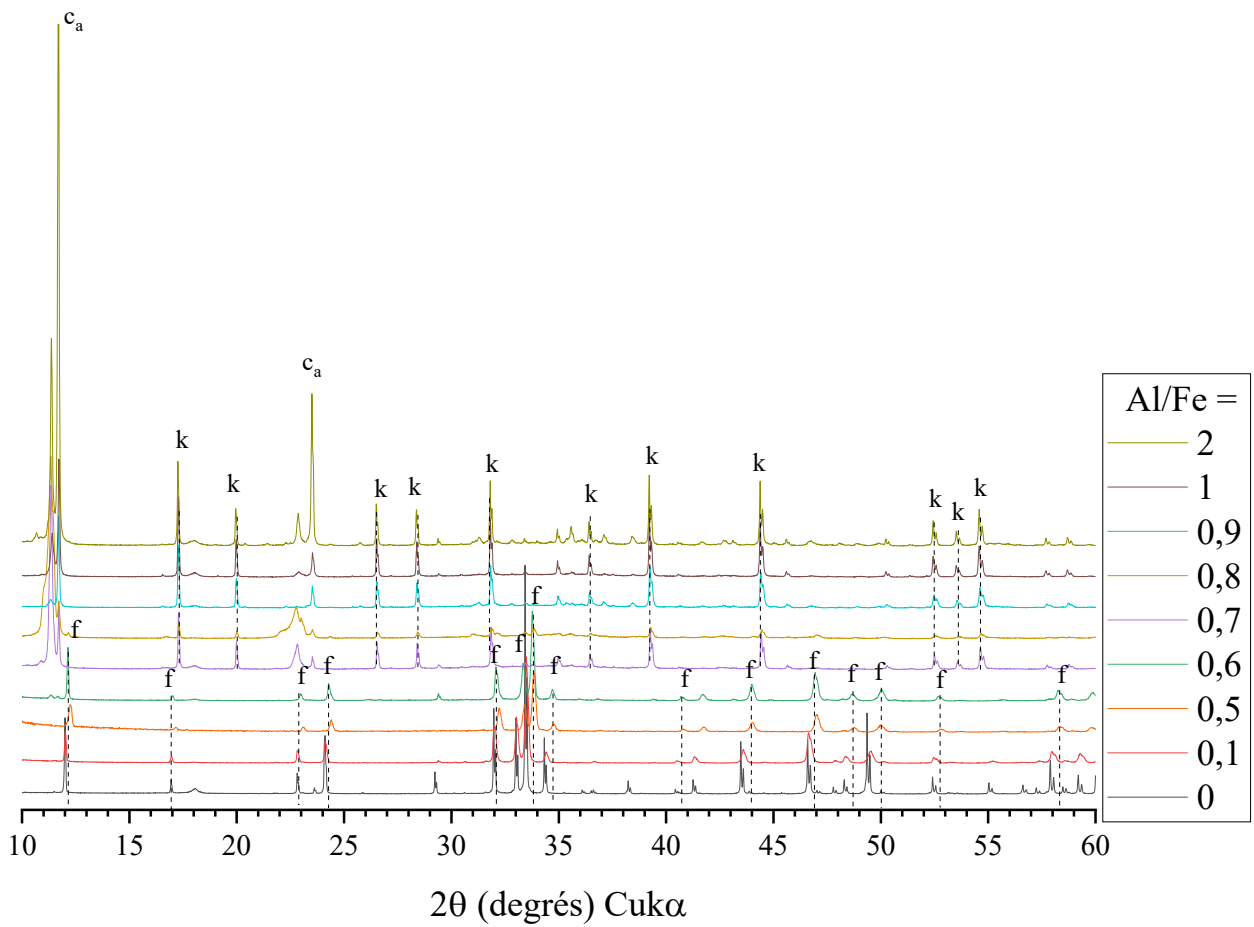


Figure 67 Diffractogrammes des synthèses hydratées 7 jours en eau pure. (f : ferrite, k : katoite, ca : carbonates)

Tableau 24 Phases identifiées par DRX et concentrations en calcium et aluminium après 7 jours en eau pure, E/C = 400 à 25°C (XXX : phase principale, X : phase présente)

Al/Fe	Ferrite	Katoite C ₃ AH ₆	Carbonates	Portlandite	Ca (mmol/l)	Al (mmol/l)	IS Katoite
0	XXX	—	X	—	0,07	—	—
0,1	XXX	—	X	X	0,43	0,03	-11,31
0,5	XXX	—	—	X	2,83	1,34	-3,17
0,6	XXX	—	—	X	3,94	2,10	-1,98
0,69 (C AcA)	—	XXX	X	X	4,79	0,68	-2,06
0,7	X	XXX	X	—	3,82	0,45	-2,98
0,71 (A AcA)	—	XXX	X	—	4,60	0,46	-2,46
0,8	—	XXX	X	—	3,61	1,03	-2,56
0,87 (B AcA)	—	XXX	X	—	4,25	0,91	-2,18
0,9	—	XXX	X	—	2,94	1,25	-3,08
0,95 (D AcA)	—	XXX	X	X	4,03	0,57	-2,66
1	—	XXX	X	X	4,08	1,21	-2,11
2	—	XXX	X	X	5,36	3,43	-0,88

1.1.2 Arrêt d'hydratation à 16 heures

Un arrêt de l'hydratation a été réalisé à 16h dans les mêmes conditions que le suivi de la conductivité (E/C = 400 à 25°C) pour vérifier l'existence des hydrates métastables C₂AH₈ et C₄AH₁₉. La durée de 16h correspond au changement de pente des courbes de conductivité (Figure 65), signifiant que le système devrait se situer juste avant la prépondérance de la précipitation de katoite. L'identification des hydrates par DRX et le dosage des solutions sont présentés dans le Tableau 25.

Pour les ferrites de synthèses, le ferrite Al/Fe = 1 s'hydrate plus rapidement que les ferrites Al/Fe = 0,9 et 0,8 à 16h car la katoite y est en effet déjà présente en quantité importante. Aucun des diffractogrammes des composés de synthèse hydratés 16h ne présente de pic de diffraction des hydrates C₂AH₈ ou C₄AH₁₉.

Cependant, les diffractogrammes des ferrites industriels B, C et D hydratés 16h en eau pure présentent le pic de diffraction caractéristique des hydrates C_2AH_8 et C_4AH_{19} à $8,6^\circ$ ($CuK\alpha$).

Les différences observées pour les ferrites industriels et les ferrites de synthèse pourraient s'expliquer par leur différence de réactivité, qui pourrait induire une quantité d'hydrate différentes et plus ou moins détectables par DRX. Des analyses supplémentaires seraient à mener sur cette étape réactionnelle pour confirmer ou non leur existence.

Les résultats des dosages ICP montrent que les systèmes sont très proches des solubilités des hydrates métastables et sursaturé par rapport à la katoïte (Tableau 25).

Tableau 25 Phases identifiées par DRX, concentrations en calcium et aluminium après 16h en eau pure et indices de saturation. (XXX : phase principale, X : phase présente)

Al/Fe	Ferrite	Katoïte C_3AH_6	Carbonates	Portlandite	$C_2AH_8 /$ C_4AH_{19}	Ca (mmol/l)	Al (mmol/l)	IS Katoïte	IS C_2AH_8	IS C_4AH_{19}
0,8	XXX	—	X	X	—	8,06	4,12	0,45	0,13	-0,99
0,9	XXX	—	X	X	—	8,54	4,65	0,66	0,30	-0,73
1	XX	XXX	X	X	—	7,90	3,93	0,38	0,07	-1,08
0,71 (A AcA)	XXX	—	X	X	—	8,10	2,93	0,33	-0,08	-1,03
0,87 (B AcA)	XXX	—	X	X	X	8,53	3,20	0,52	0,06	-0,79
0,69 (C AcA)	X	XXX	X	X	X	7,46	2,05	-0,1	-0,46	-1,51
0,95 (D AcA)	X	XXX	X	X	X	8,60	2,77	0,46	-0,03	-0,8

1.1.3 Dissolution en milieu très dilué

En revanche, le suivi de la conductivité ne permet pas de mettre en évidence une différence de réactivité dans les premières heures pour les ferrites industriels. C'est pourquoi nous avons suivi par ICP l'évolution des concentrations en calcium et aluminium lors de la dissolution du ferrite industriel en milieu très dilué ($E/C = 3000$). Cette dilution permet d'éviter la précipitation

d'hydrates [Nicoleau, 2013] et de pouvoir caractériser convenablement la vitesse de dissolution du ferrite. L'évolution des concentrations au cours du temps est représentée Figure 68 pour les insolubles SAM et AcA.

Les insolubles SAM ne sont pas uniquement composés de ferrite, ils contiennent également du C₃A et des sulfates alcalins qui influent sur l'évolution de la concentration. On observe ainsi une fluctuation brutale de concentrations en calcium dans les deux premières minutes pour l'insoluble SAM A (Figure 68 A). Notre hypothèse pour expliquer cette fluctuation est la dissolution, puis la re-précipitation rapide des sulfates de calcium contenus dans l'insoluble SAM A.

Le suivi de la concentration en calcium de l'insoluble AcA A (Figure 68 C) présente elle aussi ce phénomène mais avec une amplitude beaucoup plus faible.²

Par ailleurs, les insolubles SAM B&D possèdent une part importante de C₃A, respectivement 8,5 et 11,1 % massique. La dissolution plus rapide du C₃A par rapport au ferrite va donc nuire à l'interprétation des suivis des concentrations à échéance courte.

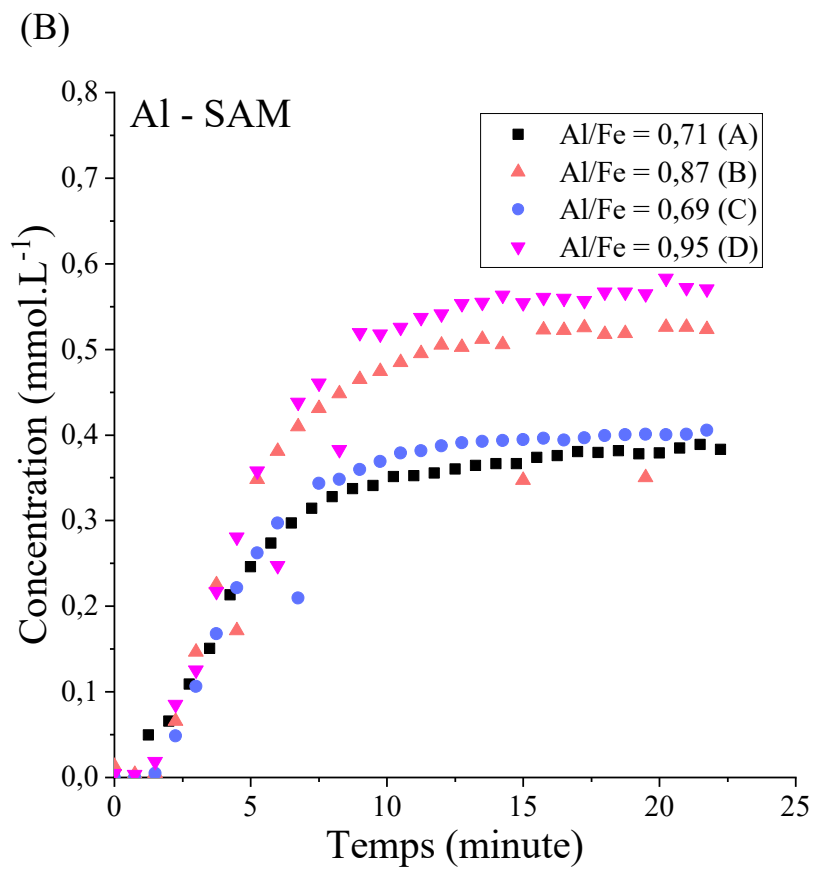
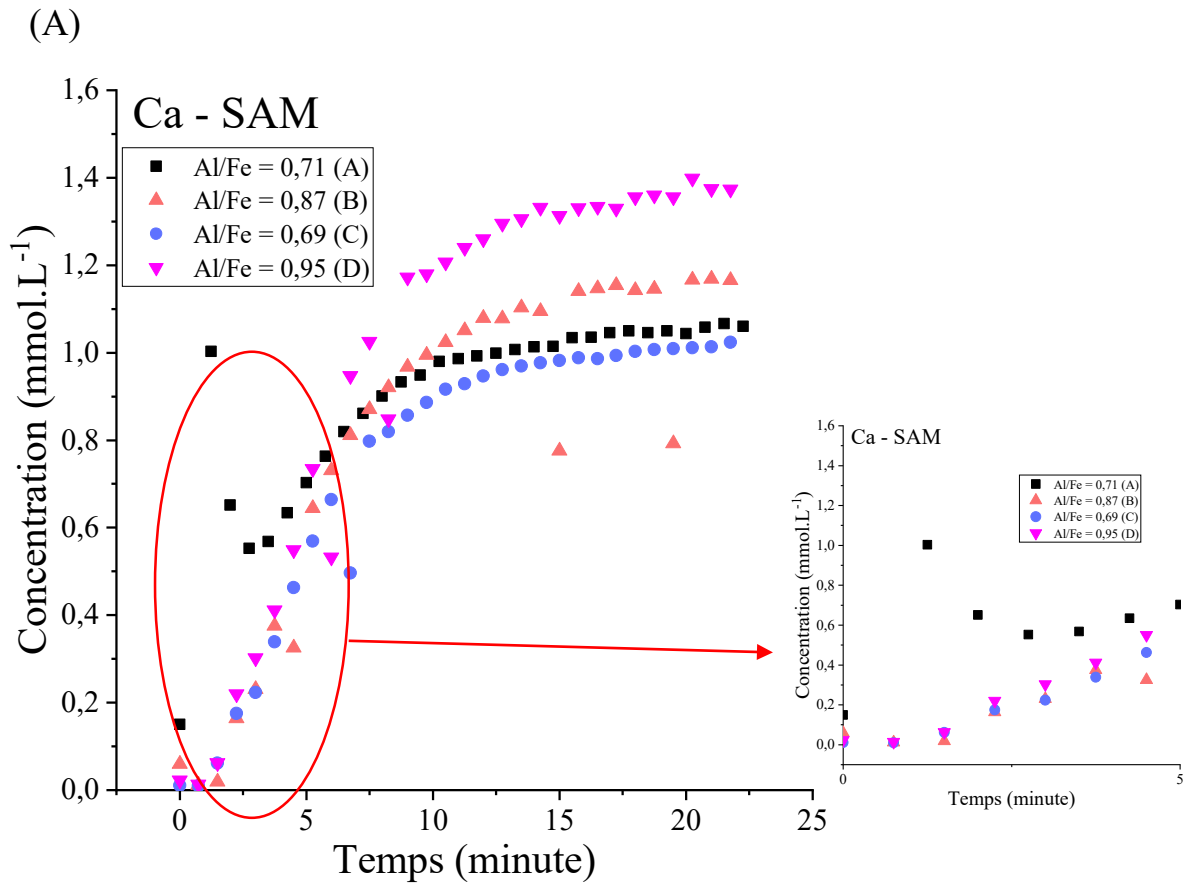
Les baisses de concentration brutales sur quelques points de mesure sont des artefacts de la mesure dus à la présence d'air dans les tuyaux du spectromètre.

Les valeurs asymptotiques observées sur la Figure 68, pour les insolubles AcA, montrent bien la différence de comportement des deux groupes d'échantillons A&C et B&D. Ces familles sont les mêmes familles déjà identifiées par microsonde de Castaing dans le chapitre 3 et correspondent aux ferrites SR0 et SR3. La famille B&D, qui possède un rapport Al/Fe plus élevé, affiche une vitesse de dissolution plus élevée que la famille A&C. La donnée des concentrations nous permet de calculer la proportion de ferrite dissoute. Approximativement 40% des ferrites B&D et 30% des ferrites A&C sont dissous.

Pour la suite de l'étude, nous n'avons utilisé que les insolubles AcA pour caractériser la réactivité des ferrites industriels. En effet, comme aucune phase ne peut perturber le système, la réactivité dépendra uniquement de la réactivité intrinsèque du ferrite.

Pour toutes les expériences avec les insolubles, le fer n'est jamais détecté par ICP, signifiant que sa concentration est très faible. L'hypothèse qui peut expliquer ce phénomène est la précipitation du gel FH₃, qui précipite dès l'apparition du fer en solution.

² Le rapport des hauteurs est d'environ 4,7, ce qui ne correspond pas exactement au rapport des concentrations des sulfates mesurés par SFX de 9,5 tout en restant dans le même ordre de grandeur ce qui signifie que tous les sulfates n'ont pas précipité (chapitre 3) ; nous sommes en effet dans une solution très diluée.



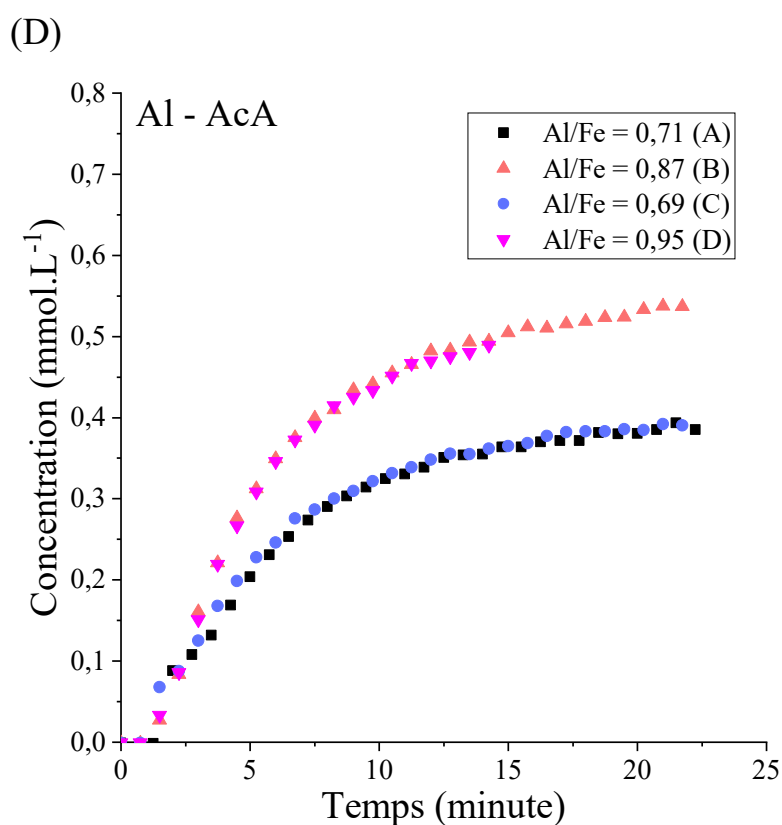
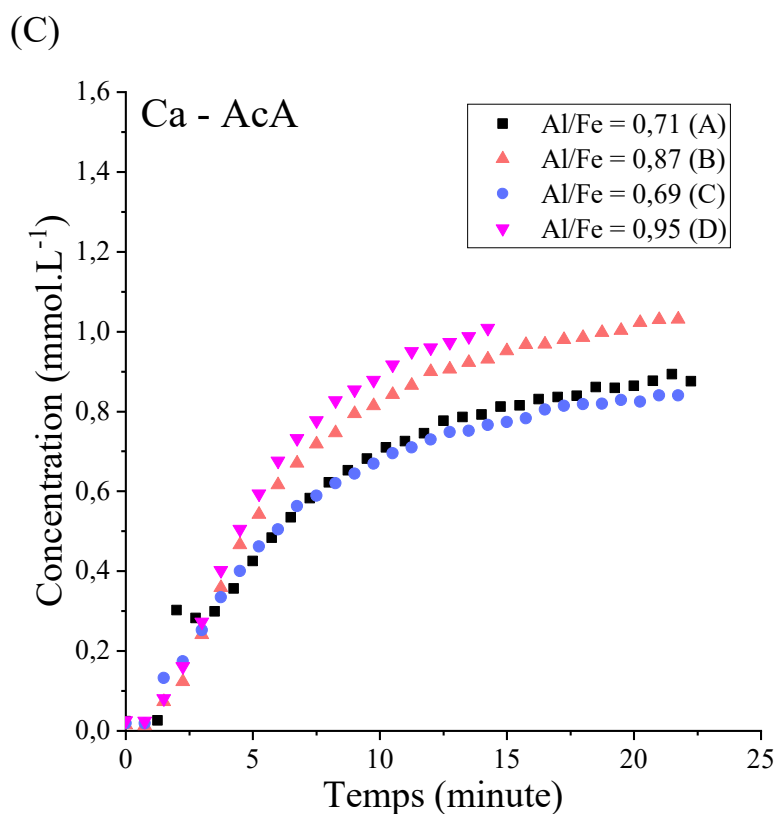


Figure 68 Evolution des concentrations de calcium et d'aluminium en fonction du temps pour les insolubles SAM (A)&(B) et AcA (C)&(D), E/C = 3000 à 25°C par ICP. Les encarts des courbes (A) et (C) montrent les remontées brutales et temporaires de concentration au temps court discutées dans le corps du texte.

1.2 Réactivité en solution saturée de chaux

1.2.1 Hydratation à 7 jours

La réactivité du ferrite de calcium a ensuite été étudiée en solution initialement saturée d'hydroxyde de calcium, sans réservoir solide. Cette solution a pour but de se rapprocher de l'hydratation du ferrite dans une matrice cimentaire. On cherche ainsi à modéliser le système en le simplifiant par élimination des réactions liées aux silicates dont la présence perturberait l'interprétation des courbes de conductivité quant à la réactivité du ferrite. La forte concentration initiale en ions Ca^{2+} va favoriser la précipitation du C_4AH_{19} par rapport à celle du C_2AH_8 . La concentration en calcium élevée a aussi pour effet de diminuer la quantité d'aluminium nécessaire pour la précipitation des hydrates (voir Figure 17).

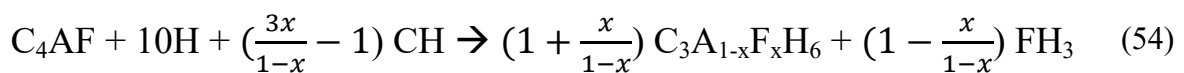
Comme pour l'eau pure, l'hydratation du ferrite en solution saturée d'hydroxyde de calcium a été suivie par conductimétrie à 25°C en solution très diluée, avec un rapport E/C = 400.

L'évolution de la conductivité en fonction du temps en solution saturée d'hydroxyde de calcium est représentée à la Figure 69.

Pour tous les ferrites, la conductivité diminue au cours du temps, à l'exception de celle du C_2F qui reste constante. La décroissance est plus importante pour les ferrites de rapports Al/Fe 1 et 2 que pour les ferrites pauvres en aluminium (Al/Fe = 0,1).

La baisse de conductivité s'explique par une baisse de concentration des espèces conductrices dans la solution, résultant d'une consommation d'ions Ca^{2+} et OH^- .

Pour rappel, l'équation bilan simplifiée de l'hydratation du C_4AF en eau de chaux s'écrit (équation 54) :



Pour qu'il y ait diminution de la concentration en Ca^{2+} et OH^- (CH dans l'équation chimique ci-dessus), il faut que x soit supérieur à 0,25 ce qui implique une forte proportion de fer dans la katoite.

Dans le cas contraire ($x < 0,25$), et du fait de la stœchiométrie en calcium du C_4AF , le résultat de l'hydratation du C_4AF produirait de la chaux, ce qui se traduirait par une augmentation de la concentration en calcium et du pH de la solution, et donc par une augmentation de la conductivité. Ce n'est pas ce qui est observé, l'allure des courbes de conductivité semble donc indiquer une incorporation de fer importante dans la katoite ($x > 0,25$).

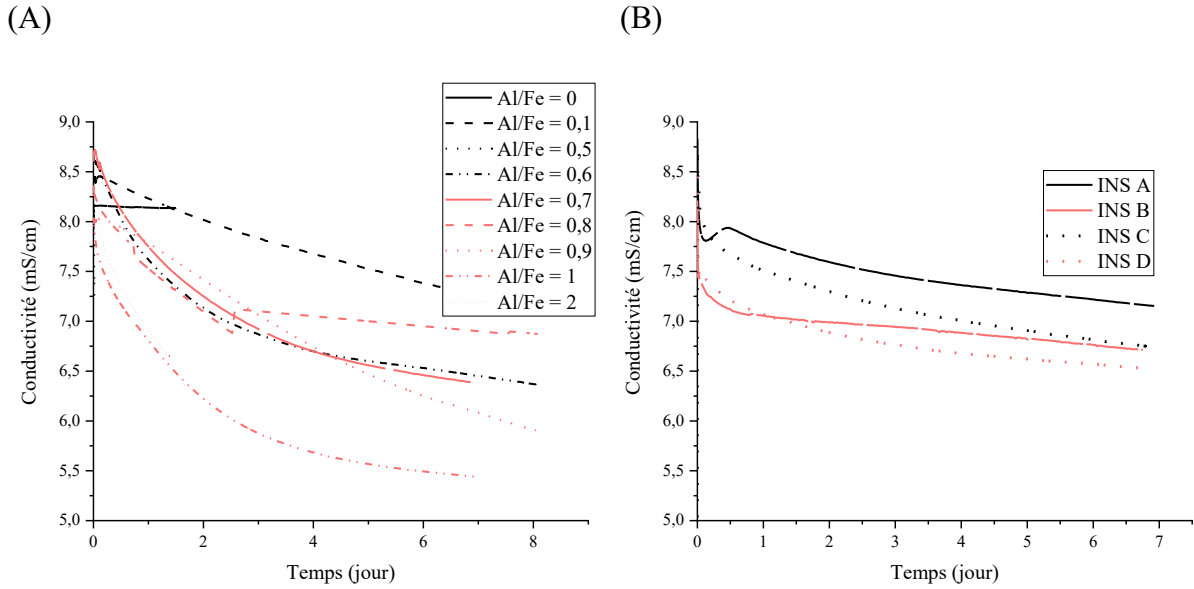


Figure 69 Evolution de la conductivité du ferrite synthétique (A) et de insoluble AcA (B) en solution saturée de chaux, E/C = 400 à 25°C

Le dosage de la solution par ICP et les hydrates observés par DRX (Figure 70) à l'issue du suivi de conductivité sont donnés par le Tableau 26. Les calculs de spéciation avec le logiciel Phreeqc indiquent bien une sursaturation légère par rapport à la katoite pour les ferrites de synthèse ; Les valeurs très faibles des concentrations en aluminium pour les ferrites industriels ne permettent pas de réaliser les calculs.

Comme dans le cas de l'eau pure, la quantification est là aussi impossible par DRX de par la présence de carbonates. Contrairement à l'hydratation du ferrite en eau pure, la totalité des ferrites se sont hydratés pour former de la katoite, excepté le C₂F (Al/Fe = 0) qui est resté complètement anhydre. On peut donc considérer que la valeur pivot en solution saturée de chaux est abaissée à Al/Fe = 0,1.

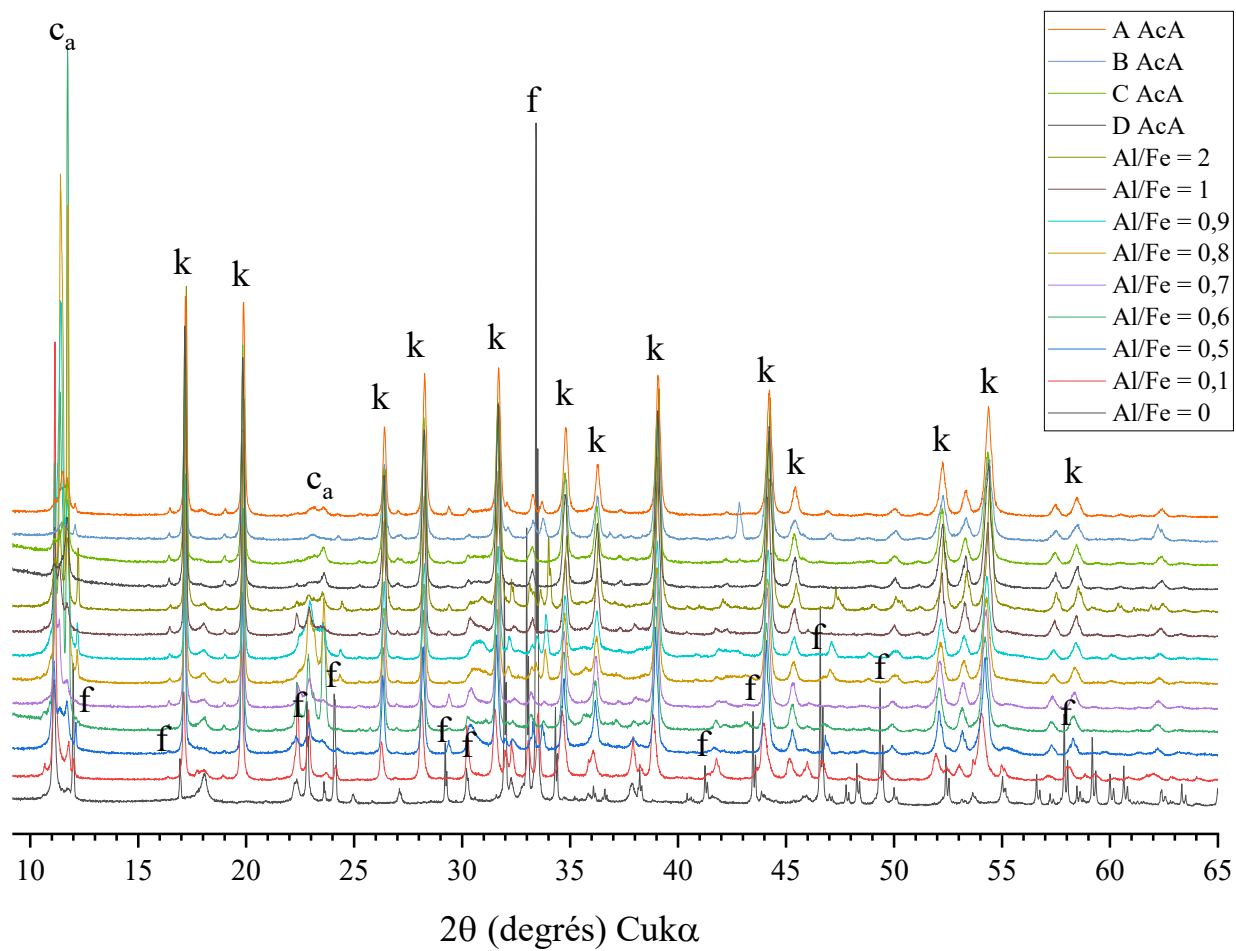


Figure 70 Diffractogrammes des ferrites hydratées 7 jours en solution saturée de chaux.
 (f : ferrite, k : katoite, ca : carbonates)

Tableau 26 : Phases identifiées par DRX et concentrations en calcium et aluminium après 7 jours en solution saturée de chaux, E/C = 400 à 25°C. (XXX : phase principale, X : phase présente)

Al/Fe	Ferrite	Katoite C ₃ AH ₆	Carbonates	Portlandite	Ca (mmol/l)	Al (mmol/l)	Sat Katoite
0	XXX	—	X	—	16,60	—	-
0,1	X	XXX	X	—	14,71	0,12	-0,7
0,5	—	XXX	X	—	20,16	Très faible	-2,13
0,6	—	XXX	X	X	15,33	0,76	0,97
0,69 (C AcA)	—	XXX	X	—	10,46	Très faible	-3,66
0,7	—	XXX	X	X	13,68	0,79	0,73
0,71 (A AcA)	X	XXX	X	X	13,04	Très faible	-3,14
0,8	X	XXX	X	X	14,66	1,01	1,09
0,87 (B AcA)	X	XXX	X	—	12,84	Très faible	-3,17
0,9	X	XXX	X	X	14,31	0,91	0,95
0,95 (D AcA)	—	XXX	X	—	12,67	Très faible	-3,21
1	—	XXX	X	X	9,69	0,10	-1,86
2	—	XXX	X	X	9,83	0,06	-2,26

1.2.2 Arrêt d'hydratation à 16h

Comme pour l'eau pure, nous avons cherché à observer la formation des hydrates C₂AH₈ et de C₄AH₁₉ après 16h d'hydratation en eau de chaux (E/C = 400, 25°C). Les phases identifiées par DRX pour les ferrites Al/Fe = 0,8, 0,9 et 1 et les insolubles AcA se trouvent dans le Tableau 27.

On n'observe pas de C₂AH₈ ni de C₄AH₁₉ cristallins par DRX, on retrouve principalement le ferrite et la katoite, ainsi que des carbonates en proportions mineures. La présence de Ca(OH)₂ en solution permet la précipitation plus rapide de la katoite pour les ferrites 0,8 et 0,9, ce qui n'était pas observé en eau pure à 16h. Tous les ferrites industriels ont quasiment complètement réagi à 16h. Les concentrations mesurées en aluminium sont trop faibles pour effectuer les calculs de spéciation.

Tableau 27 Phases identifiées par DRX et concentrations en calcium et aluminium après 16h en solution saturée de chaux (XXX : phase principale ; phases présentes : XX en grande quantité, X : en plus faible proportion)

Al/Fe	Ferrite	Katoite C ₃ AH ₆	Carbonates	Calcite	Ca (mmol/l)	Al (mmol/l)
0,8	XXX	XX	X	X	16,07	Très faible
0,9	XXX	XX	X	X	17,86	Très faible
1	XX	XXX	X	X	16,42	Très faible
0,71 (A AcA)	X	XXX	X	X	16,98	Très faible
0,87 (B AcA)	X	XXX	X	X	16,84	Très faible
0,69 (C AcA)	X	XXX	X	X	16,14	Très faible
0,95 (D AcA)	X	XXX	X	X	14,55	Très faible

1.3 Solution solide de katoite

La katoite est l'hydrate principal formé après hydratation du ferrite en l'absence de sulfates. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, il est possible de déterminer la quantité de fer incorporée dans la katoite à partir de son paramètre de maille à l'aide de la formule de Taylor (équation 55) :

$$a = 11,71 + 0,16 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0,144 \text{ H}_2\text{O} (\text{Å}) \quad (55)$$

où x et y correspondent à Fe₂O₃ et H₂O dans la formule stœchiométrique C₃A_{1-x}F_xS_{3-y/2}H_y

1.3.1 Incorporation du fer

La proportion de fer dans la katoïte obtenue à partir de l'hydratation du ferrite synthétique en eau pure et en solution saturée d'hydroxyde de calcium est portée à la Figure 71 en fonction du rapport Al/Fe du ferrite anhydre.

La katoïte issue de l'hydratation du ferrite en eau pure possède toujours un paramètre de maille plus petit que la katoïte issue de l'hydratation en solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cela signifie que la première est moins substituée en fer que la seconde, confirmant ainsi que la présence initiale d'hydroxyde de calcium dans la solution favorise grandement l'incorporation du fer (Chapitre 1 - 4.4.6) [Emanuelson and Hansen, 1997] [Emanuelson, Hansen, , 1997] [Fortune, 1983] [Perez, 2002].

Les formules structurales des katoïtes calculées à partir de la formule de Taylor montrent que la katoïte possède toujours un rapport Al/Fe plus petit que le ferrite anhydre. Ce qui signifie que tout le fer n'est pas incorporé dans la katoïte et qu'il précipite, principalement sous la forme de FH_3 .

Dans la littérature, la majorité des auteurs s'accordent à dire que le gel FH_3 est invisible par DRX. Cependant il est possible de l'observer pour les ferrites hydratées en eau pure, c'est-à-dire avec une très faible incorporation du fer dans la katoïte. En effet, pour les ferrites de rapports Al/Fe 0,9 et 1, hydratés en eau pure, on observe en DRX deux halos de diffusion se situant vers 33° et 61° pour une radiation $\text{CuK}\alpha$ (Figure 72), qui correspondent parfaitement aux positions caractéristiques du ferrihydrite FH_3 [Carlson, 1981] [Manceau, 1993].

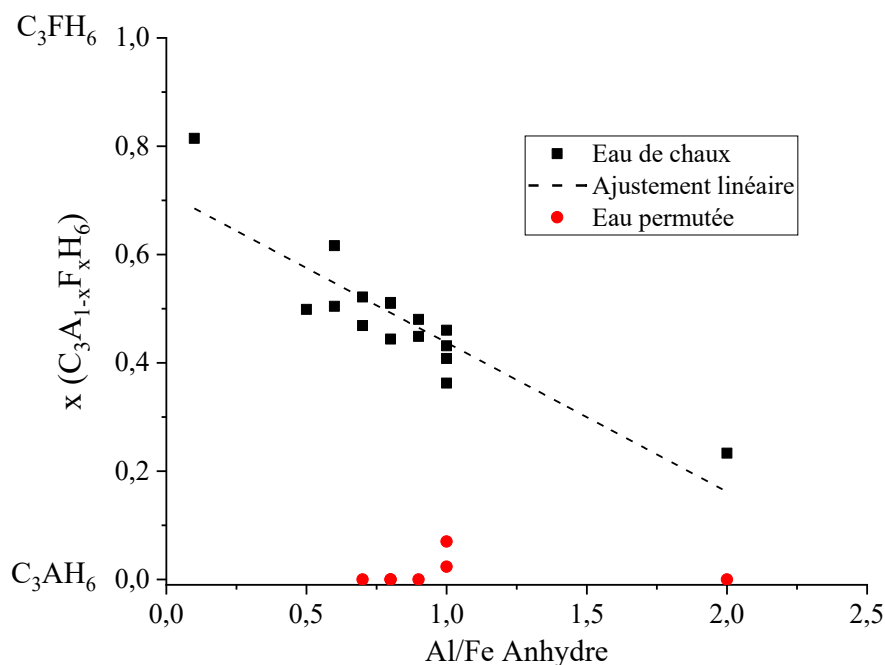


Figure 71 Proportion de fer incorporée dans la katoïte, calculée par la formule de Taylor, en fonction du rapport Al/Fe de l'anhydre.

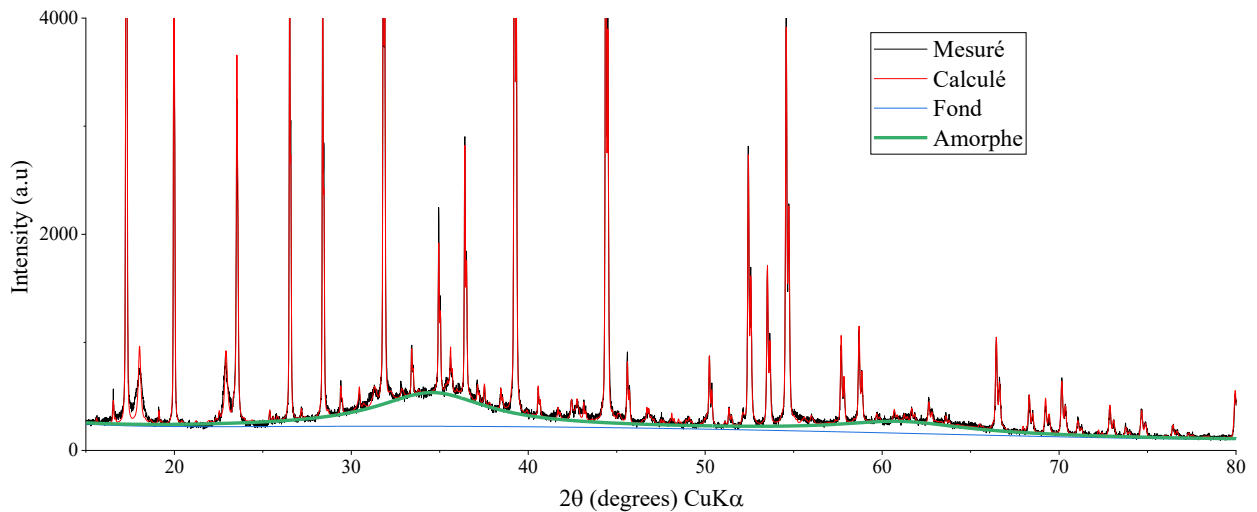


Figure 72 Signature de l'amorphe FH_3 dans le diffractogramme du ferrite de rapport $Al/Fe = 1$ hydraté en eau pure pendant 7 jours, $E/C = 400$ à $25^\circ C$

Il est également possible de déterminer la substitution de l'aluminium par le fer dans la katoite uniquement par diffraction des rayons X. En effet et comme pour le ferrite, la substitution de l'aluminium par le fer va influencer sur les intensités des raies de diffractions. Il est donc possible de déterminer cette substitution par ajustement Rietveld. La Figure 73 montre les résultats obtenus pour l'hydratation des ferrites de synthèses en solution saturée de $Ca(OH)_2$ par à l'ajustement Rietveld et la formule de Taylor. L'accord entre les deux méthodes, basées sur des paramètres physiques très différents, montre que la DRX est une méthode fiable pour estimer la proportion de fer dans la katoite. Néanmoins, cela n'est pas réalisable pour la katoite obtenue par hydratation en eau pure où l'incorporation du fer est faible.

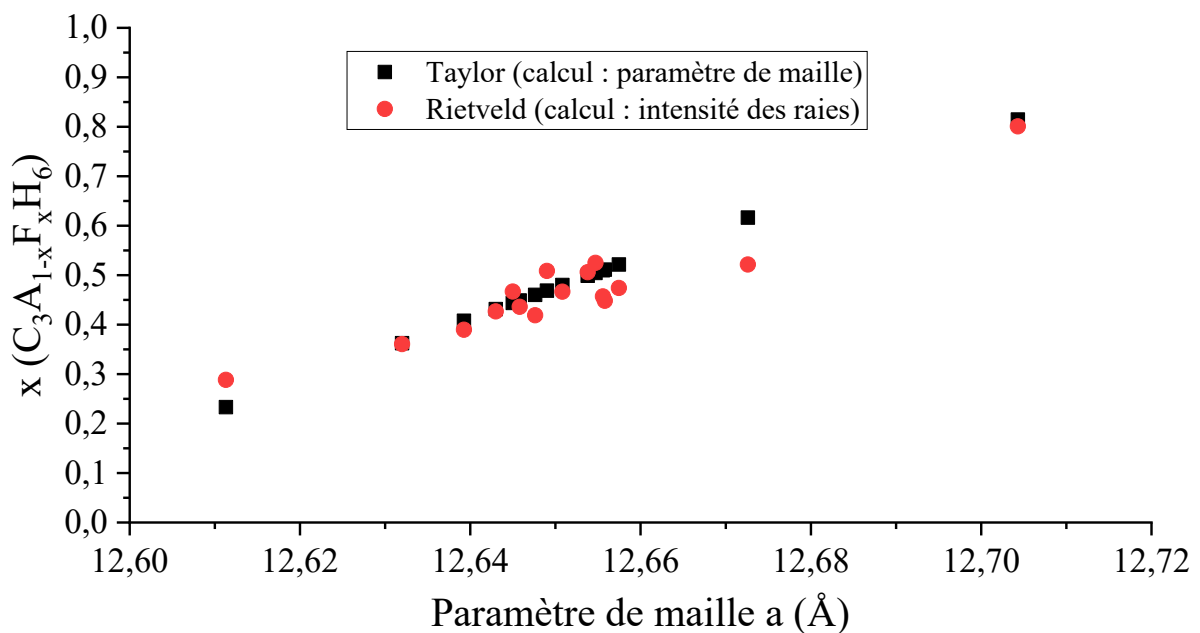


Figure 73 Proportion de fer dans la katoite déterminée à l'aide de la formule de Taylor (carré) et de l'ajustement Rietveld (rond) pour la katoite obtenue en solution saturée de chaux

1.3.2 Incorporation du silicium

Les ferrites industriels possèdent du silicium en proportion non négligeable, et il est très probable que ce silicium s'incorpore dans la katoite lors de l'hydratation du ferrite.

L'incorporation du silicium remplace dans la formule stœchiométrique deux molécules d'eau par SiO_2 et fait baisser le paramètre de maille de la katoite. Son effet est donc opposé à celui du fer qui augmente le volume de la maille de la katoite. La proportion de silicium dans la katoite a dans un premier temps été estimée par ajustement Rietveld, mais cela n'a pas été probant.

Afin d'estimer la proportion de silicium dans la katoite, l'hypothèse suivante a été formulée : la totalité de l'aluminium et du silicium du ferrite s'incorporent dans la katoite lors de l'hydratation. Cette hypothèse implique que le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du ferrite doit être égal au rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la katoite. Nous pouvons donc écrire la formule structurale de la katoite ci-dessous (équation 56) :



où y est le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ du ferrite et x est la substitution en fer.

La formule de Taylor permettant d'obtenir la proportion de fer x dans la katoite à partir du paramètre de maille mesuré (a) et du rapport atomique $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (y) devient alors (équation 57) :

$$x = \frac{a - 12,574 + 0,288y}{0,16 + 0,288y} \quad (57)$$

où a est le paramètre de maille mesuré de la katoite.

Les résultats sont donnés par le Tableau 28. On remarque que, comme pour les ferrites de synthèses, l'incorporation du fer dans la katoite est plus importante pour les ferrites avec des rapport Al/Fe bas.

Tableau 28 : Formules structurales des katoïtes issues de l'hydratation des ferrites industriels

Solution	Ferrite	Paramètre de maille a (Å)	Si	H ₂ O	Fe
			y(1-x)	6-2y(1-x)	x
Eau pure	0,71 (A AcA)	12,545	0,28	5,45	0,32
	0,87 (B AcA)	12,521	0,24	5,51	0,11
	0,69 (C AcA)	12,539	0,28	5,44	0,28
	0,95 (D AcA)	12,540	0,25	5,50	0,23
Solution saturée d'hydroxyde de calcium	0,71 (A AcA)	12,625	0,16	5,68	0,61
	0,87 (B AcA)	12,617	0,13	5,73	0,51
	0,69 (C AcA)	12,625	0,16	5,69	0,60
	0,95 (D AcA)	12,622	0,20	5,59	0,37

En résumé, nous avons étudié l'hydratation du ferrite en eau pure et en solution saturée d'hydroxyde de calcium. Les résultats montrent que la réactivité dépend du rapport Al/Fe et de la présence de chaux en solution. Des valeurs pivots valables dans nos conditions ont pu être trouvées. L'incorporation du fer dans la katoïte dépend de la quantité d'hydroxyde de calcium disponible en solution.

Ayant étudié la réactivité du ferrite dans des conditions représentatives de celles du ciment en l'absence de sulfates, nous allons maintenant étudier l'effet de la présence de sulfate avec le même protocole expérimental.

2 Réactivité en présence de sulfates

Afin d'étudier l'effet des sulfates sur l'hydratation des ferrites, les ferrites ont été hydratés en solution saturée de gypse (CaSO₄ - 2H₂O, E/C = 400 à 25°C). Cette concentration correspond pour l'hydratation du C₄AF (Al/Fe = 1) à un rapport molaire $\bar{S}/A = 2,3$. Cette concentration élevée en gypse a été choisie pour permettre une précipitation importante d'ettringite.

2.1 Réactivité en solution saturée de gypse

Pour les ferrites de synthèse ayant des rapports Al/Fe compris entre 0 et 0,8, l'analyse quantitative Rietveld des ferrites hydratés sept jours en solution saturée de gypse montre que le ferrite reste la phase principale, et que quelques pourcents d'ettringite se forment, alors que, pour les ferrites ayant un rapport Al/Fe supérieur à 0,8, l'ettringite devient la phase principale (Figure 74 et Figure 75). La valeur pivot est alors Al/Fe = 0,9 pour ce système. Cela est

confirmé par le dosage des solutions présenté au Tableau 29. On y voit que la concentration en sulfates décroît avec l'augmentation du rapport Al/Fe, avec une décroissance très brutale à la valeur pivot. Cela signifie que la majorité du sulfate ainsi que du calcium est consommée pour former de l'ettringite selon le chemin réactionnel habituel observé dans les ciments [Taylor, 1997].

Le comportement des ferrites industriels est très différent de celui des composés de synthèse. Les quatre ferrites s'hydratent presque totalement pour former de l'ettringite, quel que soit leur rapport Al/Fe. Le ferrite D, qui possède le rapport Al/Fe le plus élevé s'est, pour sa part, hydraté complètement et sa concentration en soufre est la plus faible des quatre échantillons industriels. La surface spécifique plus importante des ferrites industriels peut en partie expliquer cette différence de réactivité. Il faudrait avoir une gamme plus étendue de rapports Al/Fe pour savoir s'il existe aussi une valeur pivot pour les ferrites industriels.

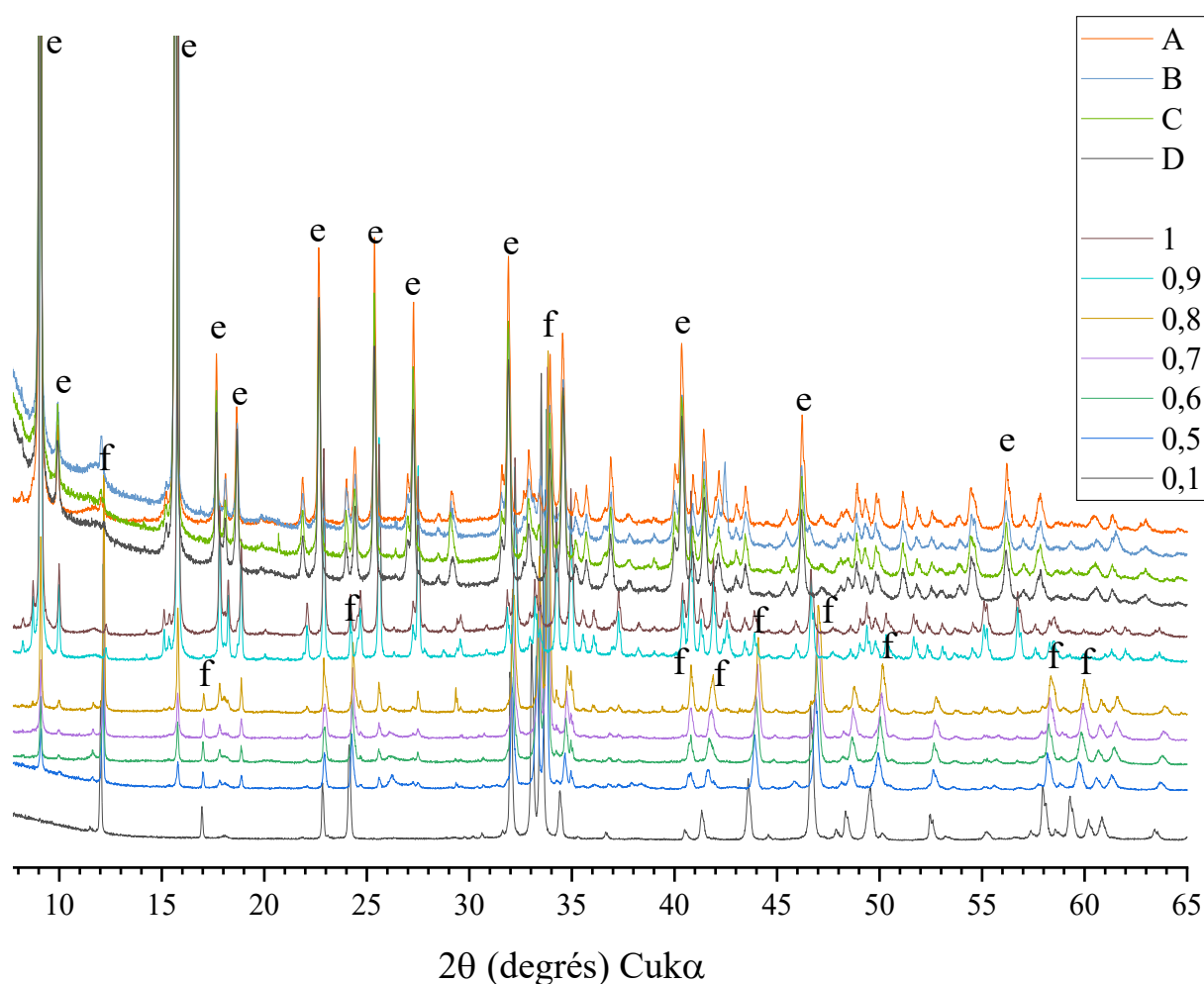


Figure 74 Diffractogrammes des ferrites hydratées 7 jours en solution saturée de gypse.
(f : ferrite, e : ettringite)

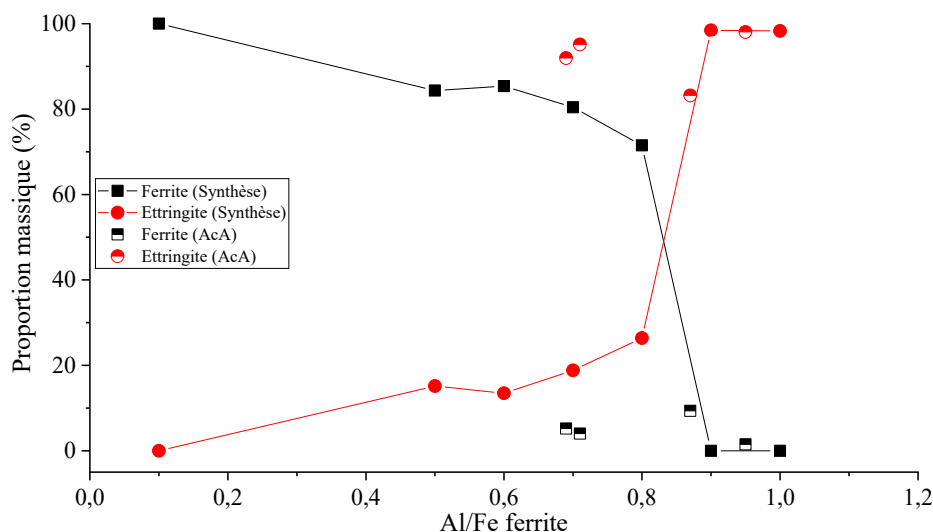


Figure 75 Analyse quantitative des ferrites par DRX après 7 jours en solution saturée de gypse, E/C = 400 à 25°C

Tableau 29 Concentrations en calcium, aluminium et soufre, mesurées par ICP, après 7 jours dans une solution saturée en gypse, E/C = 400 à 25°C

Al/Fe	Ca (mmol/l)	Al (mmol/l)	S (mmol/l)
0,1	14,41	Négligeable	12,94
0,5	14,39	Négligeable	12,88
0,6	14,41	Négligeable	12,94
0,7	13,54	Négligeable	12,09
0,8	12,70	Négligeable	11,03
0,9	2,22	0,32	0,21
1	1,60	0,96	0,05
0,71 (A AcA)	3,63	Négligeable	2,04
0,87 (B AcA)	4,36	Négligeable	3,38
0,69 (C AcA)	5,08	Négligeable	3,45
0,95 (D AcA)	3,20	Négligeable	1,17

Les courbes de conductivité présentées à la Figure 76 sont cohérentes avec les observations par diffraction. En effet, pour les ferrites synthétiques (Figure 76 A) ayant un rapport Al/Fe en dessous de la valeur pivot de 0,9, la conductivité des divers échantillons est stable, ce qui est le signe d'un équilibre entre la faible dissolution du ferrite et la faible précipitation de l'ettringite. La concentration en aluminium dans la solution est très faible et la concentration en sulfate élevée, ce qui signifie que le ferrite anhydre est long à se dissoudre et qu'il n'y a pas beaucoup d'ettringite qui précipite.

Au-dessus du pivot, on observe tout d'abord une forte diminution de la conductivité pendant les premiers jours, puis une augmentation progressive pour atteindre finalement un plateau

légèrement descendant. La baisse initiale rapide de conductivité s'explique par la précipitation d'ettringite qui consomme les ions Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} de la solution sulfatée et les ions Al^{3+} et Fe^{3+} issus de la mise en solution du ferrite. L'augmentation de la conductivité qui suit s'explique par une prédominance de la dissolution du ferrite qui conduit à une augmentation des concentrations en solution. Il a été montré par différents auteurs que ce phénomène entraîne une dissolution de l'ettringite après épuisement des sulfates, qui conduit à la précipitation de monosulfoaluminate de calcium [Collepari, 1979] [de Keyser, 1965] [Meller, 2004] [Ramachandran, 1980]. Cependant, dans le système étudié, l'examen par DRX après 7 jours de réaction ne montre pas de monosulfoaluminate de calcium cristallin. Des analyses de phases au cours du temps permettraient de mieux comprendre le chemin réactionnel suivi par le système.

Pour les ferrites industriels (Figure 76 B), une rapide chute de conductivité est observée le premier jour suivi d'un plateau. Comme pour les ferrites synthétiques, la chute de conductivité s'explique par la précipitation rapide de l'ettringite. Au fur et à mesure que les ions sulfate sont consommés, l'écart à l'équilibre est de plus en plus faible et ralentit la précipitation. La concentration en aluminium est très faible, alors que celle en sulfate reste toujours importante et on observe toujours le ferrite anhydre par DRX. La dissolution est donc incomplète et tous les sulfates de la solution ne sont pas consommés, contrairement à ce qui se passe avec les ferrites synthétiques. Ce système est le seul où les ferrites industriels semblent avoir un comportement particulier ; En effet pour les hydratations dans l'eau, dans les solutions saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et les solutions saturée de gypse et $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la réactivité des ferrites industriels est plus grande que celle des ferrites de synthèse. Ceci peut s'expliquer en partie par une plus grande surface spécifique. Les conclusions sont moins évidentes en solution saturée de gypse.

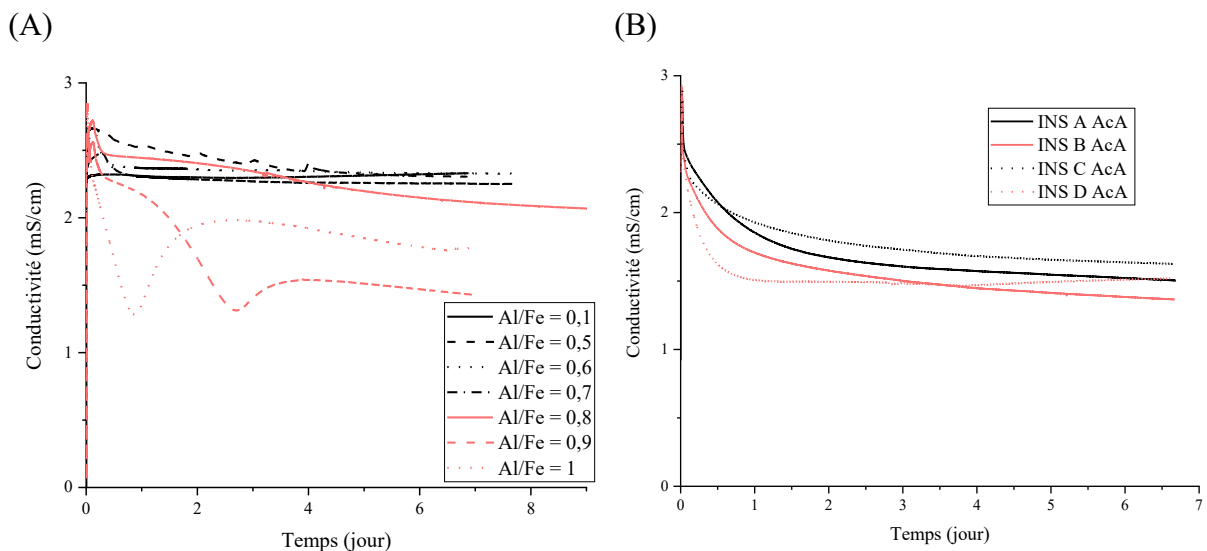


Figure 76 Evolution de la conductivité des ferrites synthétiques (A) et insolubles AcA (B) en solution saturée de gypse, E/C = 400 à 25°C

2.2 Réactivité en solution saturée de gypse et de chaux

Après avoir observé l'effet des sulfates en milieu initialement neutre, nous allons maintenant comparer avec le comportement en milieu très basique plus proche de celui des ciments réels. C'est pourquoi nous allons partir d'une solution initialement saturée en gypse et d'hydroxyde de calcium.

Toutes les courbes de conductivité des ferrites synthétiques hydratées dans une solution saturée de gypse et chaux (Figure 77) possèdent la même allure, c'est-à-dire une pente descendante constante sur sept jours. La quantification par DRX des hydrates formés (Figure 78) montre que le ferrite ne s'est pas totalement hydraté au bout de sept jours, que le ferrite et l'ettringite sont présents et qu'ils représentent chacun environ 50% en masse. L'ajout de chaux retarde l'hydratation du ferrite, ce qui a déjà été observé [Carlson, 1964] [Collepari, 1979]. Au vu du peu de différence observée, on ne peut donc pas considérer qu'il existe une valeur pivot dans nos conditions.

Dans le cas des ferrites industriels, la pente de la courbe de conductivité est plus importante (environ le double) et la proportion d'ettringite observée par DRX est plus importante. L'hydratation du ferrite est quasiment complète, ce qui se caractérise sur la courbe de conductivité par un changement de pente à 6 jours pour les ferrites B, C et D. Le ferrite A est le plus lent à s'hydrater, ce qui explique la plus faible pente. L'hydratation plus lente du ferrite A est aussi confirmée par le dosage des solutions (Tableau 30) qui montre qu'une quantité importante de sulfate reste en solution, contrairement aux trois autres ferrites industriels. La différence de comportement entre les ferrites synthétiques et industriels peut s'expliquer en partie par la différence de surface spécifique (Chapitre 3 - 4.3) qui augmente la vitesse de dissolution pour les ferrites industriels, et par conséquent, accélère la formation d'hydrates.

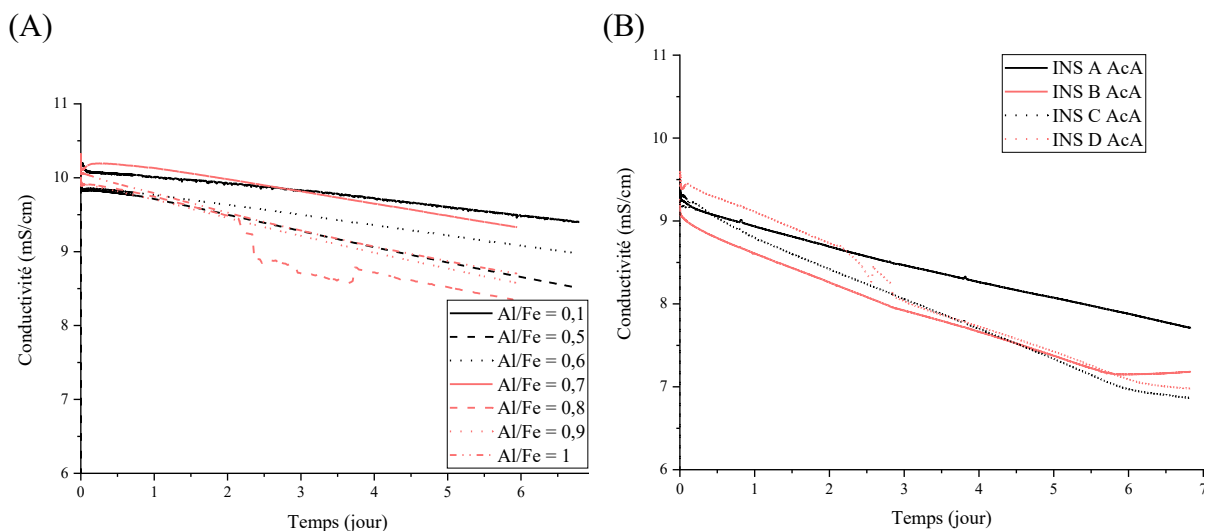


Figure 77 Evolution de la conductivité des ferrites synthétiques (A) et insolubles AcA (B) en solution saturée de gypse et de chaux, $E/C = 400$ à 25°C

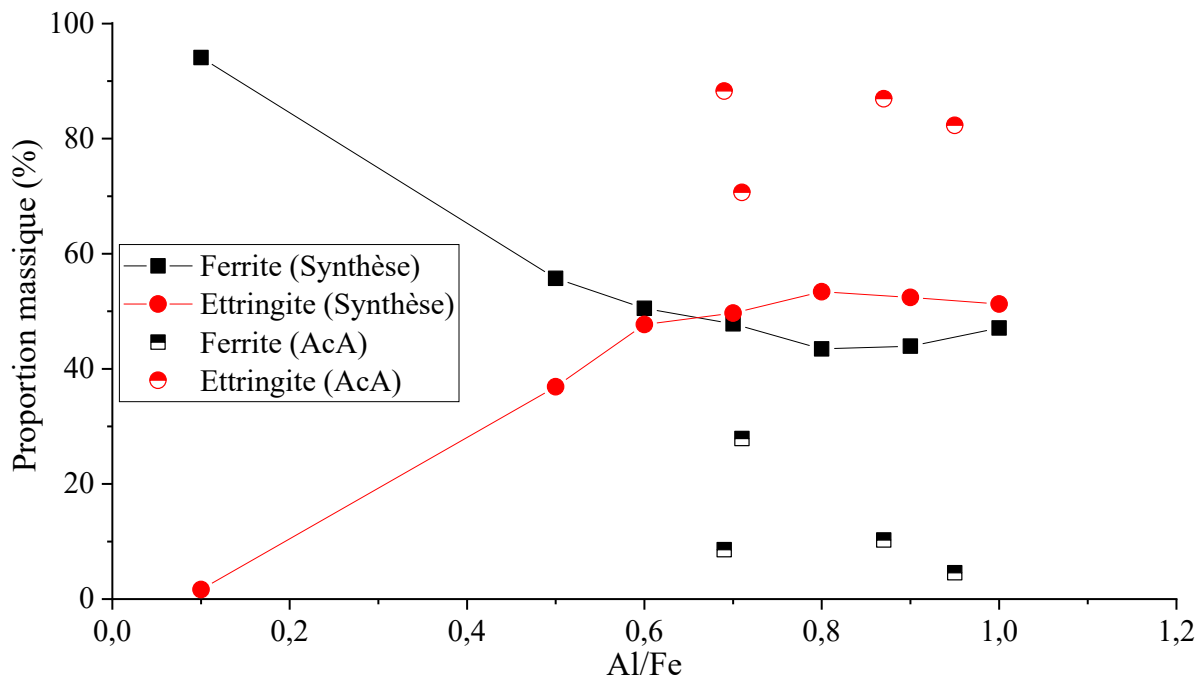


Figure 78 Analyse quantitative des ferrites par DRX après 7 jours en solution saturée de gypse et de chaux, E/C = 400 à 25°C.

Tableau 30 Concentrations en calcium, aluminium et soufre, mesurées par ICP, après 7 jours en solution saturée de gypse et de chaux, E/C = 400 à 25°C

Al/Fe	Ca (mmol/l)	Al (mmol/l)	S (mmol/l)
0,1	27,29	Très faible	9,49
0,5	24,90	Très faible	8,29
0,6	25,47	Très faible	7,78
0,7	24,25	Très faible	7,87
0,8	23,64	Très faible	7,45
0,9	24,79	Très faible	7,87
1	24,13	Très faible	7,55
0,71 (A AcA)	19,50	Très faible	3,15
0,87 (B AcA)	15,37	Très faible	0,03
0,69 (C AcA)	13,53	Très faible	0,03
0,95 (D AcA)	13,83	Très faible	0,04

En résumé, nous avons étudié l'hydratation du ferrite en solution saturée de gypse et en solution saturée de gypse et d'hydroxyde de calcium. Contrairement aux composés de synthèse, il n'est pas possible de déterminer une valeur pivot du rapport Al/Fe qui modifierait de manière

significative la réactivité des composés industriels. L'hydrate important est ici l'ettringite qui a complètement remplacé la katoite, non observée.

L'ettringite apparaissant comme importante dans la réactivité du ferrite en présence de sulfates, nous allons étudier de façon détaillée l'ettringite elle-même et plus précisément la façon dont le fer s'y incorpore.

2.3 Solution solide d'ettringite

L'incorporation du fer dans l'ettringite de synthèse a été étudiée par spectroscopie Raman [Renaudin, 2007] et par diffraction des rayons X [Möschner, 2007] mais il n'existe que peu d'études sur l'incorporation du fer dans l'ettringite lors de l'hydratation du ferrite [Emanuelson and Hansen, 1997] [Emanuelson, Hansen, , 1997].

Contrairement à la katoite qui est cubique, l'ettringite, dont les cristaux forment des aiguilles, est très sensible à l'orientation préférentielle. Celle-ci dégrade, voire rend impossible, l'interprétation de la DRX et ne permet pas de déterminer valablement l'occupation des sites.

Cependant, Möschner [Möschner, 2007] a déterminé la variation des paramètres de maille de l'ettringite en fonction de sa concentration en fer, ce qui permet alors de déterminer une loi de Vegard empirique. Comme les variations du paramètre « a » restent faibles, nous avons choisi le paramètre de maille « c » pour proposer cette loi de Vegard et estimer ainsi la quantité de fer dans l'ettringite (Figure 79).

Möschner montre que l'évolution des paramètres de maille dans la solution solide d'ettringite n'est pas continue car il existe une lacune de miscibilité entre les composés définis $\text{Ca}_6[\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}_6[\text{Al}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

Afin de pouvoir déterminer une loi de Vegard, on formule l'hypothèse suivante : l'incorporation du fer dans les hydrates reste faible, et ceci afin de rester dans le domaine linéaire borné par les composés $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ca}_6[\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

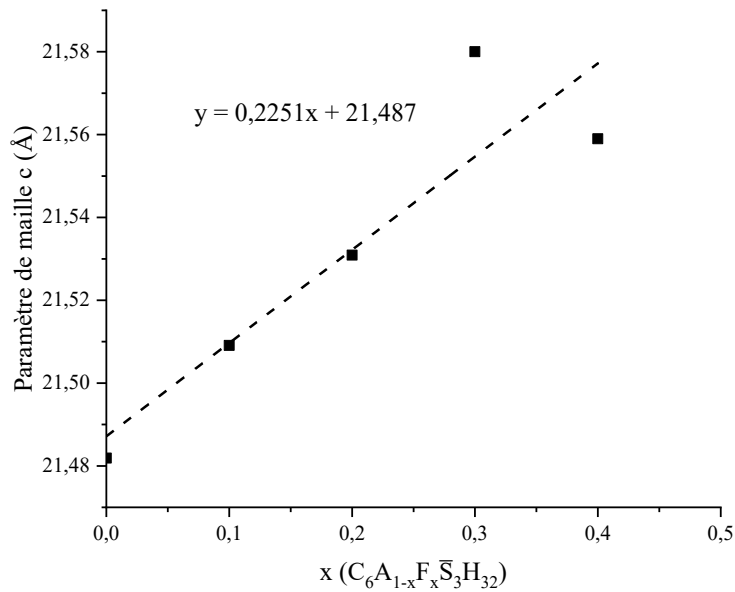


Figure 79 Loi de Vegard empirique déterminée à partir des valeurs de Möschner

Il est possible de déterminer la fraction de fer substituée dans l'ettringite à partir de la relation linéaire suivante (équation 58), ajustée sur les données de Möschner :

$$x = \frac{c - 21,487}{0,2251} \quad (58)$$

où c est le paramètre de maille mesuré et x la proportion de fer dans C₆A_{1-x}F_xS₃H₃₂.

La Figure 80 présente les résultats obtenus en appliquant cette loi de Vegard empirique aux paramètres de maille déterminés pour les ettringites.

L'hydratation du ferrite en solution saturée de gypse produit une ettringite très peu substituée en fer, ce qui n'est pas le cas du ferrite hydraté en solution saturée de gypse et chaux. En effet, comme pour l'hydratation du ferrite sans sulfate, l'ajout de Ca(OH)₂ permet une meilleure incorporation du fer dans l'ettringite pour toutes les ferrites. L'incorporation du fer augmente avec le rapport Al/Fe de l'anhydre.

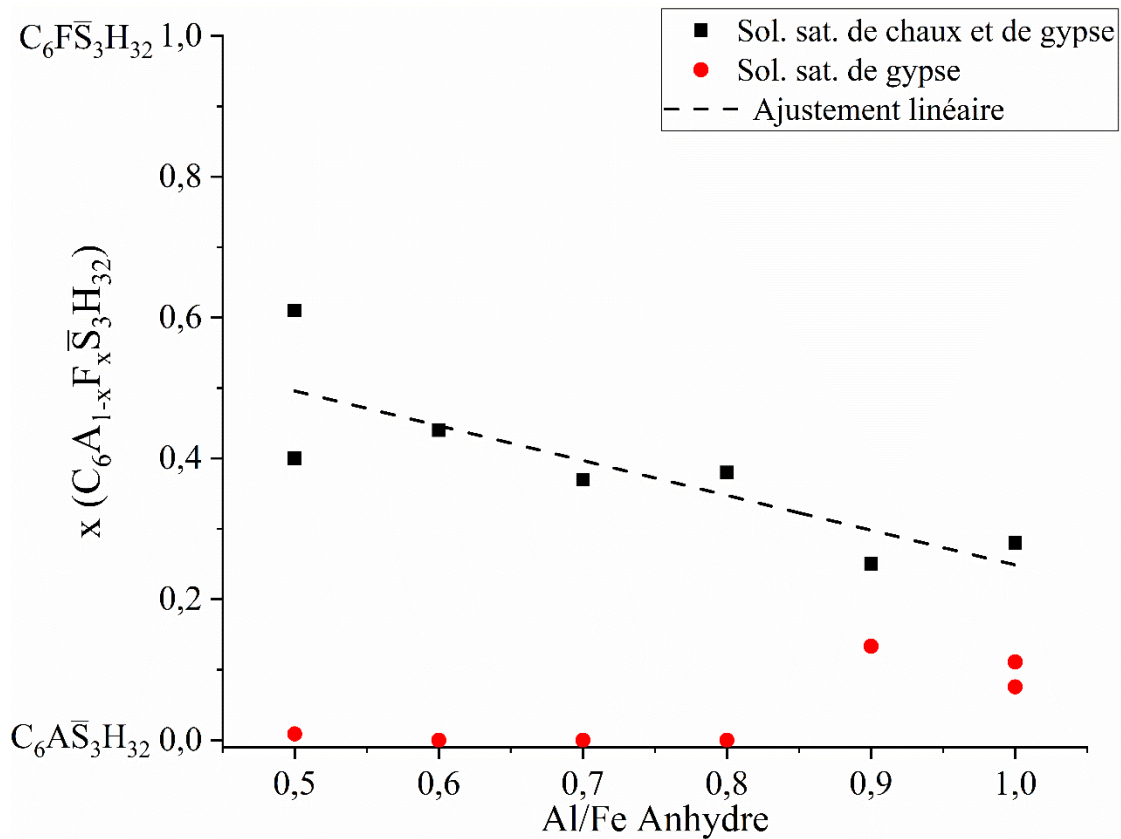


Figure 80 Proportion de fer dans l'ettringite estimée à partir de la loi de Vegard empirique

Les ettringites des ferrites industriels possèdent des paramètres de maille beaucoup plus élevés que celles qui sont issues des ferrites synthétiques. L'application de la loi de Vegard conduit à des proportions de fer très élevées, irréalistes³, autour de 80% en solution saturée d'hydroxyde de calcium. Elles n'ont donc pas été portées sur la Figure 80. Une hypothèse expliquant les valeurs de ces paramètres de maille serait la celle de la présence d'impuretés, et notamment de silicium dans l'ettringite.

La loi de Vegard empirique a montré que le fer ne s'incorpore pas dans l'ettringite lors de l'hydratation en eau saturée en gypse. Cela est confirmé par la présence du gel d'hydroxyde de fer FH₃, identifié par DRX Figure 81, ce qui signifie que le fer, piégé dans l'hydroxyde, ne s'incorpore pas à l'ettringite. En effet, nous observons le halo caractéristique du FH₃ à 33° (CuKα) Figure 81. Le halo à 61° est moins visible.

³ Compte tenu du rapport Al/Fe du ferrite que nous hydratons ici, le rapport Al/Fe de l'ettringite ne peut pas dépasser une valeur de l'ordre de 50%.

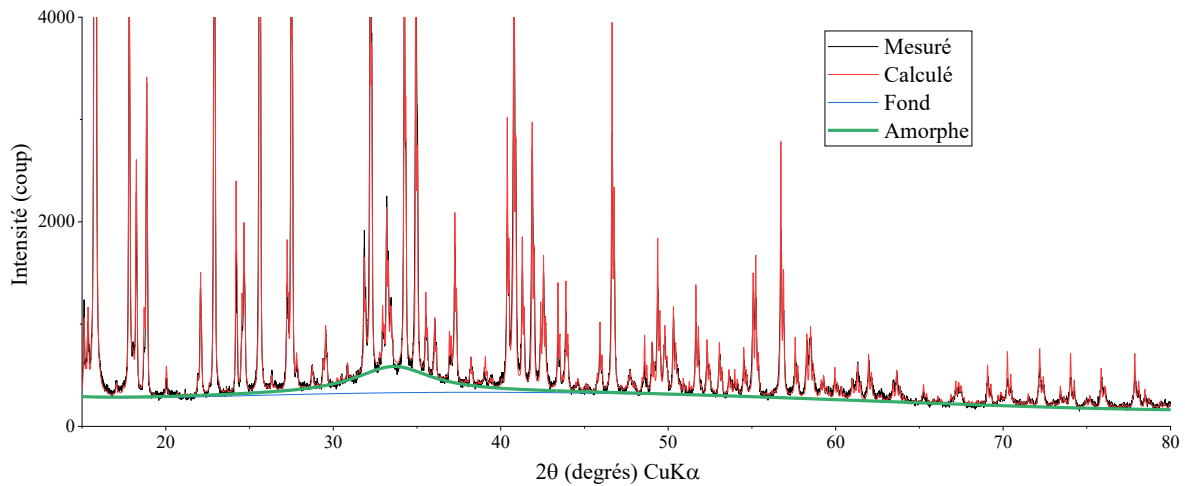


Figure 81 Signature de l'amorphe dans le diffractogramme du ferrite Al/Fe = 0,9 hydraté en solution saturée de gypse

3 Quelques tests de durabilité

L'objectif de ces quelques mesures de durabilité est d'étudier le comportement des hydrates du ferrite mis en contact avec une solution sulfatée. Les ferrites sont hydratés sous forme d'éprouvettes durant vingt-huit jours, puis les éprouvettes sont immergées dans la solution sulfatée. Le but étant d'imiter l'attaque sulfatique externe.

Deux séries de mesures ont été réalisées, la première sur l'ensemble des ferrites étudiés puis la seconde sur deux ferrites industriels en modifiant la durée de l'immersion dans la solution sulfatée et le rapport E/C.

3.1 Première série de mesures

3.1.1 Protocole

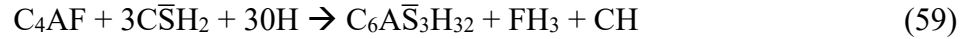
Dans une première expérience, nous avons utilisé des ferrites synthétiques ayant les rapports Al/Fe suivants : 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9 et 1. Une autre expérience porte sur les quatre ferrites industriels extraits à l'aide du protocole de dissolution AcA.

On coule les pâtes de ferrites sous forme de mini éprouvettes ($\varnothing = 8 \text{ mm}$, $h = 17 \text{ mm}$) en présence de gypse, avec un rapport massique $\frac{\text{ferrite}}{\text{gypse}} = 3$ et un rapport massique E/C de 0,6.

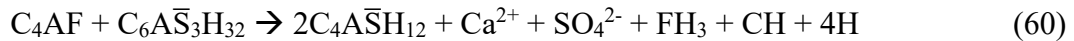
Le rapport massique ferrite/gypse = 3 correspond à un rapport molaire ferrite/gypse = 1 dans le cas du C_4AF , soit à une hydratation totale du ferrite en monosulfoaluminate de calcium.

Les réactions considérées pour la formation finale de monosulfoaluminate de calcium sont les suivantes (Tableau 31) :

Dans un premier temps ($t_0 \rightarrow t_1$), le C_4AF réagit avec le gypse pour former de l'ettringite selon l'équation bilan (équation 59) :



Lorsque le sulfate est totalement consommé, l'ettringite n'est plus stable et se dissout pour précipiter sous forme de monosulfoaluminate de calcium en réagissant avec le C_4AF ($t_1 \rightarrow t_2$) selon l'équation bilan (équation 60) :



S'il reste du ferrite en solution, il peut ensuite réagir avec les ions sulfate issus de la dissolution de l'ettringite pour former du monosulfoaluminate de calcium ($t_2 \rightarrow t_3$) (équation 61) :



Tableau 31 Tableau d'avancement de l'hydratation du ferrite en monosulfoaluminate

Quantité de matière (mol)	t_0	t_1	t_2	t_3
C_4AF	1	2/3	1/3	0
$Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	1	0	1/3	0
$C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$	0	1/3	0	0
$C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$	0	0	2/3	1

Cette proportion de gypse est également représentative des proportions de gypse que l'on retrouve dans les ciments Portland courants par rapport aux aluminates [Taylor, 1997].

Les éprouvettes sont laissées vingt-huit jours en atmosphère humide (95% HR) à 23°C puis elles sont démoulées (Figure 83) et plongées dans une solution sulfatée de Na_2SO_4 ($[SO_4^{2-}] = 3$ g/L) pendant 90 jours. Afin de permettre l'agitation de la solution, les éprouvettes sont placées dans une membrane poreuse laissant passer les ions. Cette membrane est suspendue dans une

bouteille fermée laissant ainsi la place pour un barreau magnétique assurant l'homogénéité de la solution (Figure 82).

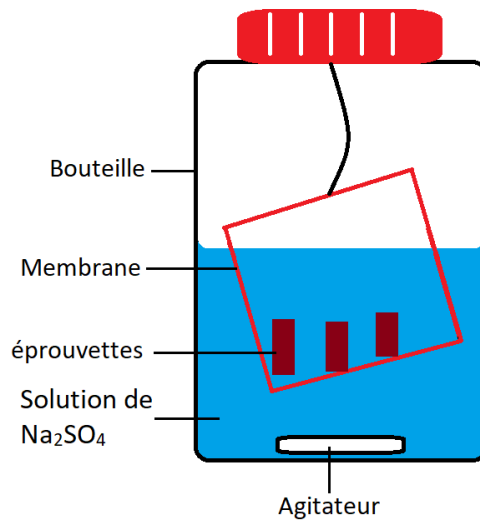


Figure 82 Montage utilisé pour les mesures de durabilité en milieu sulfatique

3.1.2 Résultats

Avant immersion :

Lors du démoulage, les éprouvettes présentent une résistance mécanique très faible, elles sont assez friables et certaines se sont brisées. Néanmoins, une observation visuelle ne montre pas de caractéristiques macroscopique qui dépendraient du rapport Al/Fe.

L'analyse semi-quantitative des hydrates formés après les 28 jours d'hydratation a été réalisée par DRX (Tableau 32). Les éprouvettes des ferrites synthétiques sont composées majoritairement d'ettringite (~70% en masse). On observe du monosulfoaluminate de calcium sous forme de traces (<5%), du ferrite anhydre et du gypse qui n'ont pas réagi.

Les éprouvettes des ferrites industriels sont très différentes. En effet l'ettringite est toujours la phase principale, mais elle est présente en proportion plus faible (45%). La DRX montre pour tous les ferrites industriels la présence d'une quantité importante de katoite (~30%), ainsi que de monosulfoaluminate de calcium (~5%). La quantification précise est impossible car les diffractogrammes présentent des pics de diffraction appartenant à une solution solide d'AFm ($\text{SO}_4\text{-CO}_3\text{-OH}$) dont la stœchiométrie n'est pas connue. Les valeurs numériques du Tableau 32 sont donc uniquement données à titre de comparaison et ne représentent pas la composition minéralogique réelle.

La présence de katoïte et de monosulfoaluminate dans les éprouvettes des ferrites industriels peut s'expliquer sûrement par la réactivité plus élevée des ferrites industriels due à leur surface spécifique. Cette réactivité va favoriser la dissolution de l'ettringite et la précipitation de monosulfoaluminate. La présence de ces phases peut aussi s'expliquer par des inhomogénéités de concentration de sulfate dans l'éprouvette.

D'une manière générale, la composition minéralogique des éprouvettes ne semble pas dépendre du rapport Al/Fe.

Tableau 32 Analyse semi-quantitative des éprouvettes avant immersion

%massique	Al/Fe 0,5	Al/Fe 0,6	Al/Fe 0,7	Al/Fe 0,8	Al/Fe 0,9	Al/Fe 1	A AcA (0,71)	B AcA (0,87)	C AcA (0,69)	D AcA (0,95)
Ettringite	84	87	73	67	76	78	46	44	40	42
Monosulfoaluminate	1	3	—	—	3	6	7	5	6	4
Solution solide AFm	oui très faible	oui	—	—	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Katoïte	—	—	—	—	—	—	33	18	35	41
Ferrite	9	10	19	21	13	9	10	13	12	8
Gypsum	6	—	8	12	8	4	4	6	7	4
Calcite	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—
Periclase	—	—	—	—	—	—	—	14	—	1
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100



Figure 83 Eprouvettes avant l'essai de durabilité

Après 90 jours en solution sulfatée, la très grande majorité des éprouvettes s'est complètement délitée pour ne former plus qu'une pâte (Figure 84).



Figure 84 Eprouvettes après 90 jours dans la solution sulfatée

La composition minéralogique des éprouvettes, déterminée par DRX après expérience, est donnée par le Tableau 33. On constate que ces éprouvettes sont composées majoritairement d'ettringite (>80%). Dans le cas des ferrites industriels, la totalité du monosulfoaluminate et de la solution solide d'AFm ont disparu. En revanche, il reste une proportion non négligeable de katoite (>10%). Dans tous les systèmes, il ne reste plus ni ferrite anhydre ni gypse.

Pour toutes les éprouvettes, on observe une faible fraction de calcite, inévitable malgré les précautions employées.

Tableau 33 Analyse semi-quantitative par DRX des éprouvettes après 90j d'immersion

%massique	Al/Fe	Al/Fe	Al/Fe	Al/Fe	Al/Fe	Al/Fe	A AcA	B AcA	C AcA	D AcA
	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	(0,71)	(0,87)	(0,69)	(0,95)
Ettringite	98	96	97	96	98	98	86	83	80	78
Monosulfoaluminate	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Quartz	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1
Katoite	—	—	—	—	—	—	12	9	13	12
Ferrite	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gypsum	—	—	1	1	—	—	—	—	—	—
Calcite	2	4	2	3	2	2	2	3	7	9
Periclase	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

La DRX permet d'aller plus loin dans la caractérisation de ces éprouvettes. En effet, la formule de Vegard empirique décrite au paragraphe 2.3 permet d'estimer la proportion de fer dans l'ettringite avant et après l'essai de durabilité (Figure 85). L'ettringite des éprouvettes avant

immersion est très riche en fer (carrés), alors que l'ettringite obtenue à la suite des 90 jours ne possède quasiment plus de fer (cercles). L'ettringite qui se forme au cours de l'immersion possède donc très peu de fer. Par ailleurs, au vu des diffractogrammes, on peut penser que l'ettringite formée auparavant perd son fer au cours de l'immersion.

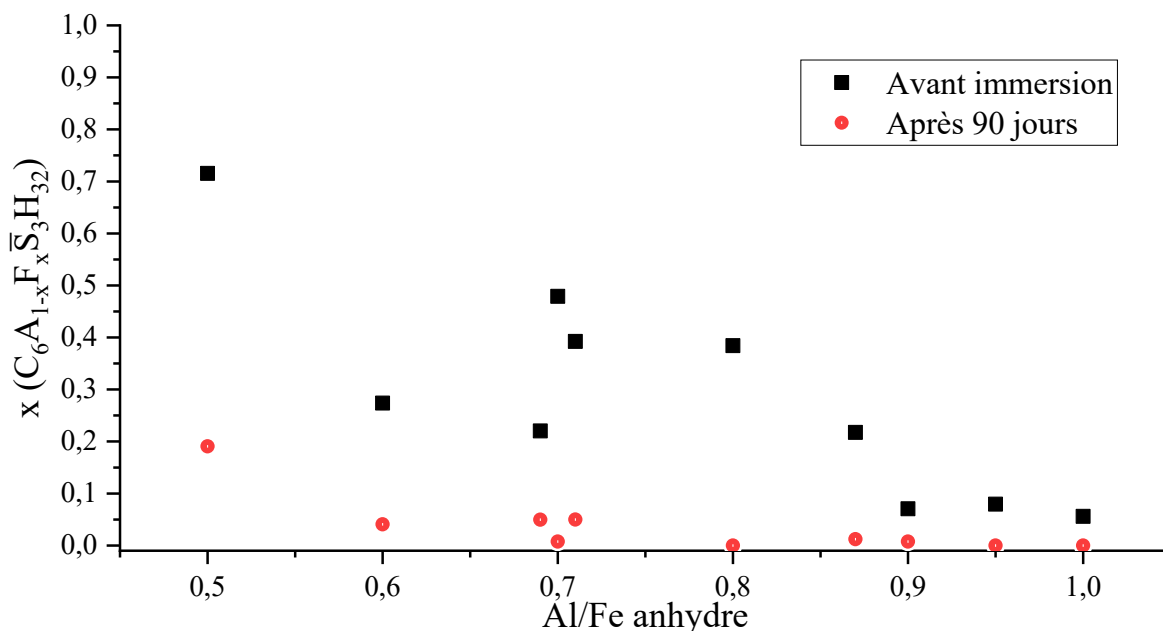


Figure 85 Proportion de fer dans l'ettringite avant et après l'immersion, ou x est l'incorporation du fer

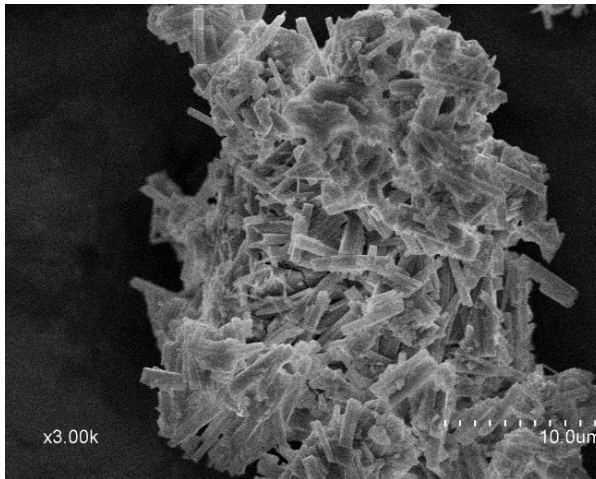
Le dosage de la solution sulfatée à la fin de l'expérience (Tableau 34) n'a pas fait ressortir de tendances particulières concernant la quantité de sulfate consommée en fonction du rapport Al/Fe du ferrite. En revanche, la concentration en aluminium dans la solution augmente avec le rapport Al/Fe des ferrites.

Tableau 34 Concentrations dans la solution en calcium, aluminium et soufre après 90j

Al/Fe	Ca (mmol/l)	Al (mmol/l)	S (mmol/l)
0,5	0,34	1,32	20,25
0,6	0,58	1,66	22,33
0,7	0,29	2,51	19,02
0,8	0,31	3,86	17,48
0,9	0,29	3,56	20,46
1	0,21	4,72	19,69
0,71 (A AcA)	0,62	0,55	27,12
0,87 (B AcA)	1,25	0,83	25,53
0,69 (C AcA)	0,73	0,68	26,61
0,95 (D AcA)	0,45	1,92	27,38

L'hypothèse la plus probable pour expliquer l'éclatement des éprouvettes est la croissance d'ettringite qui, par poussée de cristallisation, détruit complètement la structure. Pour vérifier cette hypothèse nous avons observé au MEB des cristaux d'ettringite avant et après expérience (Figure 86). Avant immersion, les cristaux sont de petite taille (2-5 μm) et entremêlés, alors qu'après immersion, les cristaux se sont développés jusqu'à atteindre une taille de 10-20 μm , soit 4 fois plus. L'éclatement des éprouvettes a permis aux cristaux d'ettringite de croître.

(A)



(B)

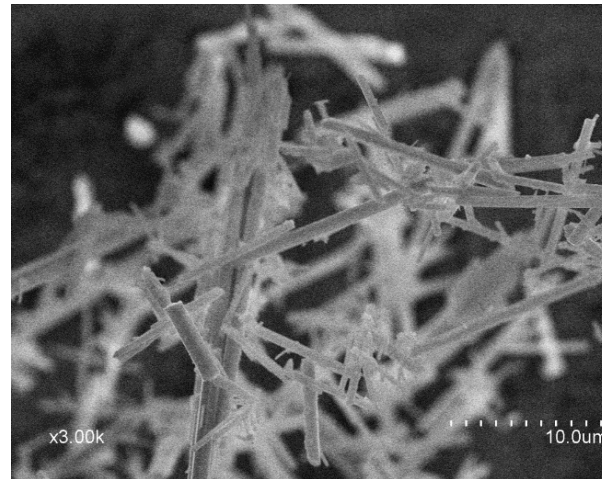


Figure 86 Images MEB en électrons secondaires de l'ettringite de l'éprouvette Al/Fe = 0,5 avant (A) et après (B)

Cette première série d'expériences n'a pas pu mettre en évidence une influence du rapport Al/Fe sur la résistance du ferrite aux sulfates. L'évolution de la composition et de la taille des cristaux d'ettringite est néanmoins très intéressante pour la raison suivante. Après l'hydratation préalable, les cristaux sont petits et riches en fer, alors que l'ettringite après immersion est pauvre en fer, avec des cristaux de grandes tailles. Le ferrite est donc capable de former de l'ettringite expansive au même titre que le C_3A , la différence principale va alors concerner les vitesses de réactions [Collepari, 1979].

3.2 Seconde série de mesures

Suite au résultat précédent qui a montré un délitement complet des éprouvettes, cette seconde série de mesures a été réalisée dans des conditions moins agressives en réduisant la durée d'exposition à la solution sulfatée afin d'éviter l'éclatement des éprouvettes.

3.2.1 Protocole

Seuls les ferrites industriels C et D ont été étudiés. Ils ont été choisis pour leurs rapports Al/Fe (0,69 et 0,95 respectivement) qui sont les plus éloignés.

Les éprouvettes ont été préparées avec un mélange $\frac{\text{ferrite}}{\text{gypse}} = 3$ et le rapport E/C a été abaissé à 0,5. Pour se rapprocher de la réalité industrielle, nous avons utilisé l'eau du robinet pour le gâchage. Comme précédemment, les éprouvettes ont été laissées 28 jours à 95% HR à 23°C, puis démoulées.

La principale différence avec l'expérience précédente est la réduction de la durée d'immersion dans la solution, 2, 7 et 28 jours en solution sulfatée de Na₂SO₄ ([SO₄²⁻] = 3 g/L, eau du robinet) au lieu de 90 jours.

3.2.2 Résultats

Avant immersion, l'aspect macroscopique des éprouvettes est très semblable à celui des éprouvettes précédentes, cependant elles sont moins friables et aucune ne s'est cassée durant le démoulage.

La quantification par DRX des hydrates cristallins formés dans ces éprouvettes est donnée par le Tableau 35. Comme précédemment, une quantification précise est impossible à cause de la phase AFm, et les valeurs affichées dans le tableau ne doivent pas être prises comme absolues mais comme traduisant des tendances.

Au départ, les éprouvettes sont principalement composées d'ettringite, de monosulfoaluminate de calcium, de katoite et de ferrite anhydre. Les tendances observées au fur et à mesure de l'hydratation sont une diminution de la quantité de ferrite anhydre et une augmentation de la quantité d'ettringite.

Comme nous avons réduit le rapport E/C pour cette deuxième série, les éprouvettes sont moins poreuses et les hydrater à cœur prend nécessairement plus de temps.

Visuellement, les éprouvettes sont intactes, on n'observe pas de fissure apparente, excepté sur l'éprouvette de l'insoluble D à 28 jours qui présente une légère perte de matière sur le bord de l'éprouvette (Figure 87).

Tableau 35 Analyse semi-quantitative par DRX des éprouvettes du second protocole avant et après immersion

% massique	Avant		2 jours		7 jours		28 jours	
	AcA C	AcA D	AcA C	AcA D	AcA C	AcA D	AcA C	AcA D
Ettringite	45	40	54	51	50	51	50	57
Monosulfoaluminate	8	12	5	6	5	7	6	4
Sol.Sol AFm	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Katoite	38	35	22	34	30	34	36	31
Ferrite	9	9	16	5	9	4	4	2
Gypsum	—	4	—	—	—	—	—	—
Calcite	—	—	3	4	6	4	4	6
Periclase	—	—	—	—	—	—	—	—
Total	100	100	100	100	100	100	100	100



Figure 87 Eprouvette D après 28 jours en solution sulfatée

Tableau 36 Dosage des solutions

	2 jours		7 jours		28 jours	
	AcA C	AcA D	AcA C	AcA D	AcA C	AcA D
Ca (mmol/l)	2,79	2,35	1,95	2,15	2,32	0,50
S (mmol/l)	30,22	31,16	30,22	31,10	30,79	30,51
Al (mmol/l)	0	0,19	0,15	0,11	0	0,26

Les évolutions des concentrations en calcium, sulfate et aluminium en fonction du temps sont données par le Tableau 36. Ces mesures ne permettent pas de différencier les insolubles C et D.

Ces quelques mesures, bien que très limitées, ont néanmoins permis de fournir des résultats intéressants qui ouvrent des pistes pour une étude ultérieure plus systématique.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, la réactivité du ferrite synthétique et industriel a été étudiée en l'absence et en présence de sulfates, tout en faisant varier la quantité d'hydroxyde de calcium en solution. Ces milieux ont été choisis car ils représentent l'environnement chimique d'une pâte de ciment.

Le suivi de la réactivité a permis de mettre en évidence la présence de valeurs pivot du rapport Al/Fe, avec une réactivité forte au-dessus du pivot et une réactivité faible en deçà du pivot (Tableau 37). Ces valeurs pivots ne sont valables que dans nos conditions expérimentales (surface spécifique, E/C, température, durée de l'expérience, type de solution). Il est donc difficile d'en tirer des conclusions définitives. Le rapport Al/Fe et l'environnement chimique dans lequel se trouve le ferrite sont les paramètres fondamentaux qui permettent de maîtriser la formation d'hydrates.

Tableau 37 Paramètres caractéristiques des ferrites dans différents milieux réactionnels

Solution	Valeur pivot Al/Fe	Incorporation du fer dans les hydrates
Eau pure	0,7	Très faible
Solution saturée en hydroxyde de calcium	0,1	Forte
Solution saturée en gypse	0,9	Très faible
Solution saturée en gypse et en hydroxyde de calcium	-	Forte

La comparaison de la réactivité des insolubles SAM et AcA a confirmé le besoin d'utiliser des insolubles sans sulfates (AcA), car les proportions de sulfates sont très différentes d'un insoluble à un autre et induisent des réactions indépendantes de la nature du ferrite. La présence de C₃A nuit aussi beaucoup à l'interprétation des résultats car sa vitesse de dissolution est supérieure à celle du ferrite. Il est donc nécessaire d'utiliser les insolubles AcA plutôt que SAM pour caractériser la réactivité du ferrite industriel.

La présence de fer dans la katoite et l'ettringite a été confirmée et quantifiée par DRX. La proportion de fer dans les hydrates dépend du rapport Al/Fe du ferrite anhydre et de la quantité d'hydroxyde de calcium disponible. La présence du gel FH₃ peut également être identifiée par DRX lorsqu'il se trouve en proportions importantes.

Les mesures de durabilité ont permis d'étudier l'évolution de la composition chimique et de la morphologie de l'ettringite au cours de temps. Cette dernière perd son fer acquis lors de l'hydratation primaire et la taille des cristaux augmente.

Il existe une très grande différence de réactivité entre les ferrites industriels et synthétiques. Cela peut s'expliquer par la différence de surface spécifique, les impuretés et une microstructure différente. Néanmoins, les études avec les composés de synthèse ont permis de progresser dans la compréhension de la réactivité des ferrites. Il est par ailleurs nécessaire de travailler à partir des matériaux réels afin de comprendre les mécanismes réels d'hydratation et de durabilité du ferrite.

Conclusion générale et perspectives

A travers ce travail de thèse, nous avons pu étudier la structure et la réactivité de la brownmillerite industrielle en milieu sulfatique.

La brownmillerite a été extraite de quatre ciments résistants aux sulfates en utilisant deux protocoles successifs et complémentaires de dissolution sélective. Le premier est le protocole SAM, que nous avons amélioré en remplaçant le méthanol par de l'éthanol. Le résidu obtenu est riche en ferrite, en C_3A et en sulfates alcalins. Le deuxième protocole utilise de l'acide acétique afin de dissoudre le C_3A et les sulfates alcalins de l'insoluble SAM car ils nuisent grandement à l'interprétation des résultats de réactivité du fait de leur cinétique extrêmement rapide [Plowman, 1984]. En parallèle des ferrites industriels, nous avons synthétisé des ferrites en laboratoire avec des rapports atomiques Al/Fe allant de 0 à 2. Ces ferrites ont servi d'étalons dans l'étude de la cristallographie et de la réactivité.

La première partie de la thèse est consacrée à l'étude cristallographique du ferrite de calcium, qui fut étudié par diffraction des rayons X, microsonde de Castaing, SFX et spectroscopie Mössbauer. Dans la limite de notre échantillonnage, le ferrite issu du ciment résistant aux sulfates possède un rapport Al/Fe plus petit que celui du ferrite du ciment Portland courant. Tous les ferrites étudiés sont isostructuraux au groupe d'espace $Ibm2$ et deux familles ont pu être identifiées par leurs paramètres de maille et leurs proportions d'aluminium. Elles correspondent à la présence ou l'absence de C_3A dans le ciment. Le ferrite possède également des impuretés : magnésium et silicium en quantités significatives mesurées par microsonde de Castaing. Par diffraction des rayons X, il est impossible de différencier l'aluminium du silicium et du magnésium. Il est néanmoins possible de définir un atome moyen qui correspond à la somme (Al+Si+Mg). Il est ainsi possible de retrouver par ajustement Rietveld le rapport (Al+Si+Mg)/Fe du ferrite industriel, dont la valeur est très proche de celle mesurée par microsonde de Castaing. Les résultats de spectroscopie Mössbauer ont permis, par étude des niveaux nucléaires hyperfins, de retrouver la répartition du fer dans les sites cristallographiques, en accord avec la DRX. Ce travail a aussi confirmé que la cristallographie des ferrites est complètement indépendante de celle des silicates de calcium, qui dépend principalement des alcalins.

D'une manière générale, l'étude précise de la cristallographie du ferrite doit se faire à partir des insolubles SAM car l'étude sur clinker peut mener à de fausses conclusions : d'une part, le ferrite est minoritaire dans le clinker ce qui rend l'étude par DRX difficile, sinon impossible et d'autre part, la taille micronique et l'intrication des cristaux de ferrite rendent l'analyse chimique très difficile, même par microsonde de Castaing.

L'avantage principal du protocole SAM est qu'il est quantitatif : tout le ferrite se retrouve dans le résidu ce qui limite les biais, contrairement au protocole AcA où environ 30% du ferrite se dissout.

La seconde partie de la thèse est consacrée à l'étude de la réactivité du ferrite, et plus particulièrement de sa réactivité en milieu sulfatique. L'objectif de cette partie est d'identifier l'existence de valeurs pivots du rapport Al/Fe, avec une réactivité forte au-dessus du pivot et une réactivité faible en deçà du pivot.

Afin de pouvoir mieux comprendre les phénomènes d'hydratation des ferrites industriels, des ferrites synthétiques avec des rapports Al/Fe compris entre 0 et 2 furent synthétisées. Dans un premier temps, la réactivité du ferrite a été étudiée en absence de sulfate, en faisant varier la quantité d'hydroxyde de calcium. Puis la réactivité en milieu sulfatique a été étudiée, en faisant également varier la quantité d'hydroxyde de calcium.

La dissolution des insolubles SAM en milieu très dilué ont montré que les sulfates présents se dissolvent instantanément et nuisent à l'interprétation des données. Le C₃A, qui possède une vitesse de dissolution plus rapide que celle du ferrite, participe aussi à rendre l'interprétation des résultats impossible. L'utilisation des insolubles AcA est donc nécessaire afin de pouvoir étudier correctement la réactivité du ferrite industriel.

Le suivi de la dissolution des insolubles AcA en milieu très dilué a permis de retrouver les deux familles de ferrites A&C et B&D, déjà identifiées par DRX et microsonde de Castaing. Par ailleurs, nous avons pu identifier des valeurs pivots dépendantes du milieu réactionnel.

En eau pure et dans nos conditions, l'hydratation complète du ferrite se produit pour un rapport Al/Fe de 0,7. La solution saturée d'hydroxyde de calcium semble activer l'hydratation du ferrite, en effet, tous les ferrites ayant un rapport Al/Fe supérieur ou égal à 0,1 se sont hydratés pour former de la katoite à 7 jours. En l'absence de sulfate, le produit de l'hydratation du ferrite est la katoite. Néanmoins, il n'existe pas de consensus sur l'incorporation du fer dans la katoite. Nos résultats montrent clairement que la katoite incorpore du fer. Son incorporation augmente lorsque le rapport Al/Fe diminue et que la quantité d'hydroxyde de calcium en solution augmente. Nous avons trouvé un bon accord entre les valeurs du taux de fer ajusté par ajustement Rietveld et la formule de Taylor, couramment utilisée pour déterminer la composition d'un hydrogrenat en fonction de son paramètre de maille. Dans le cas du ferrite industriel, qui possède du silicium en impureté (substitution en site tétraédrique), il est possible de calculer l'incorporation en silicium dans la katoite en posant l'hypothèse que tout le silicium se retrouve dans la katoite.

En présence de sulfates, les réactions d'hydratation du ferrite sont complètement différentes, l'hydrate principal qui précipite est alors l'ettringite, qui se dissout éventuellement pour former du monosulfoaluminate de calcium. L'hydratation du ferrite en solution saturée de gypse (CaSO₄.2H₂O) a été étudiée afin de se rapprocher de l'environnement d'une pâte de ciment Portland CEM I. Le suivi de la réactivité du ferrite synthétique en solution saturée de gypse a fait ressortir une valeur pivot de 0,9 du rapport Al/Fe. Le ferrite industriel possède un comportement particulier, en effet sa dissolution quasi complète laisse sous-entendre une réactivité importante. Toutefois, les courbes de conductivité et la concentration en sulfate laissent supposer une réactivité plus faible que prévue.

Contrairement à l'hydratation en solution saturée d'hydroxyde de calcium, la solution saturée en gypse et en hydroxyde de calcium a pour effet de ralentir la dissolution du ferrite. Il n'est

alors plus possible dans nos conditions de trouver une valeur pivot, l'hydratation n'étant pas complète pour les ferrites synthétiques, ce qui n'est pas le cas pour les ferrites industriels qui sont hydratés complètement. La différence de réactivité entre les ferrites s'explique par la grande différence de surface spécifique qui accroît la réactivité pour les ferrites industriels.

L'incorporation du fer dans l'ettringite fut aussi étudiée. Il est possible de définir une loi de Vegard empirique à partir des données de la littérature permettant de prédire l'incorporation du fer. Comme pour la katoite, l'incorporation du fer est plus importante en présence d'hydroxyde de calcium ainsi que pour les ferrites avec des rapports Al/Fe faibles.

Dans une dernière expérience, nous avons cherché à simuler l'hydratation du ferrite dans une pâte de ciment puis à soumettre les hydrates obtenus à l'agressivité d'une solution sulfatée. Les ferrites sous forme de mini-éprouvettes de pâte pure furent hydratés pendant 28 jours, puis soumis à une solution sulfatée (23°C, 3g/l). Deux protocoles furent réalisés en changeant la durée d'exposition des éprouvettes à la solution sulfatée.

Les éprouvettes réalisées pour la première série de mesure se sont complètement délitées après 90 jours en solution sulfatée. L'ettringite avant immersion est riche en fer et formée de petits cristaux. Après l'immersion, l'ettringite a perdu tout son fer et les cristaux se sont agrandis. La phase ferritique, au même titre que le C₃A, contribue aussi à la dégradation d'une pâte de ciment en milieu sulfatique.

Le second protocole utilise uniquement les deux ferrites industriels dont le rapport Al/Fe est le plus éloigné. Dans ces conditions moins agressives, les éprouvettes demeurent massives. En outre, cette série de mesure ne permet pas de trouver une différence de réactivité entre les deux familles de ferrites.

Le caractère fondamental de cette étude a permis de préciser la cristallogénèse du ferrite en lien avec le rapport Al/Fe et de distinguer deux familles de minéraux. De même, l'affinement des protocoles de dissolution sélective fut un verrou résolu pour isoler les ferrites afin d'en étudier l'hydratation.

A partir de cette étude, si nous avons pu mettre en évidence le rôle de la chimie du ferrite dans sa réactivité, il apparaît clairement que celle-ci est également, au moins partiellement, liée à la surface spécifique des cristaux dans les clinkers industriels. Cet effet de microstructure, qui rend le ferrite un objet difficile d'étude, explique en partie les caractéristiques de réactivité par rapport aux ferrites de synthèse.

La perspective que nous proposons se positionne sur deux axes :

i) Compléter cette étude en précisant le rôle du Fer lors de l'hydratation et en particulier sa distribution dans les différents hydrates selon les solutions d'exposition ; En effet, le ferrite anhydre industriel, la katoite et l'ettringite ont bénéficié d'une attention particulière dans cette thèse, cependant il serait très intéressant d'étudier les mécanismes de dissolution de l'ettringite en fonction de son incorporation en fer. Cela permettrait notamment de mieux comprendre la

formation de monosulfoaluminate issue de l'hydratation du ferrite, et ainsi de prédire la formation d'ettringite secondaire.

ii) Étudier l'effet de la proportion de ferrite sur la durabilité du ciment. En effet, si l'effet de la proportion de C_3A dans le ciment Portland sur la résistance aux sulfates est bien connu depuis longtemps [Carlson, 1931], l'importance du ferrite dans cette résistance n'est pas encore complètement comprise. Actuellement, la norme du ciment Portland SR est définie à partir de la proportion de C_3A , cependant cette norme ne prend pas en compte la proportion de ferrite dans le ciment.

A terme, la définition de la résistance aux sulfates à partir de la seule proportion de C_3A pourrait potentiellement être délaissée, afin de se rapprocher d'une formule que l'on peut trouver dans la norme américaine ISO 10426-1:2009(E) [International Standard Organization, 2009], qui prend aussi en compte la proportion de ferrite dans la résistance aux sulfates ($C_4AF + 2C_3A < 24$ % massique).

Références

- Adams, L. D. et Larkin, E. E., (1978), "Determination of C_4A_3S in type K cement and clinker using maleic acid-methanol and ammonium chloride-water as extracting agents", *Cement and Concrete Research*, **8** (5), p. 539-544.
- AFNOR, (2012), "NF EN 197-1 Ciment. Partie 1 Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants", *NF P15-101-1*.
- AFNOR, (2014), NF P 15-319, "Liants hydrauliques - Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates".
- AFNOR, (2021), NF EN 197-5, "Ciment - Partie 5 : ciment Portland composé CEM II/C-M et Ciment composé CEM VI".
- Allmann, R., (1977), "Refinement of the hydrid layer structure $Ca_2Al(OH)_6 \cdot \frac{1}{2}SO_4 \cdot 3H_2O$ ", *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, **217**, p. 136-144.
- Antao, S. M., Hassan, I., Wang, J., Lee, P. L., et Toby, B. H., (2008), "State-of-the-art high resolution powder X-Ray diffraction (HRPXRD) illustrated with Rietveld structure refinement of quartz, sodalite, tremolite, and meionite", *The Canadian Mineralogist*, **46**, p. 1501-1509.
- ASTM, (2007), "Standard Specification for Portland Cement", **ASTM C 150-07**.
- Backström, E. et Hansen, S., (1997), "X-ray mapping of interstitial phases in sulphate resisting cement clinker", *Physical Review B*, **9** (33), p. 17-23.
- Ball, M. C., Simmons, R. E., et Sutherland, I., (1987), "Surface composition of anhydrous tricalcium aluminate and calcium aluminoferrite", *Journal of Materials Science*, **22**, p. 1975-1979.
- Banda, R. M. J. et Glasser, F. P., (1978), "Role of iron and aluminium oxides as fluxes during the burning of Portland cement", *Cement and Concrete Research*, **8**, p. 319-324.
- Bartl, H. et Scheller, T., (1970), "Zur Struktur des $(CaO)_{12} (Al_2O_3)_7$ ", *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie*, p. 547-552.
- Bergstrom, T. B., Hall, C., et Scrivener, K. L., (1991/92), "Interstitial material in oilwell cements: evidence from X-ray microanalysis", *Advances in Cement Research*, **4** (16), p. 141-147.
- Bertaut, E. F., Blum, P., et Sagnières, A., (1959), "Structure du ferrite bicalcique et de la brownmillerite", *Acta Crystallographica*, **12**, p. 149-159.
- Bezou, C., Nonat, A., Mutin, J. C., Christensen, A. N., et Lehmann, M. S., (1995), "Investigation of the crystal structure of γ $CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 0.5 H_2O$, and $CaSO_4 \cdot 0.6 H_2O$ by powder diffraction methods", *Journal of Solid State Chemistry*, **117** (1), p. 165-176.
- Boeyens, J. C. A. et Ichharam, V. V. H., (2002), "Redetermination of the crystal structure of calcium sulphate dihydrate, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ", *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, **217** (JG), p. 9-10.
- Bogue, R. H., (1929), "Calculation of the compounds in Portland cements. Article original", *Analytical Edition, Industrial and Engineering Chemistry*, **1** (4), p. 192-197.
- Bogue, R. H. et Lerch, M., (1934), "Hydration of Portland cement compounds", *Industrial & Engineering Chemistry*, **26** (8), p. 837-847.
- Boudache, S., (2019), "Qualification des matériaux cimentaires exposés à l'attaque sulfatique externe : étude des mécanismes et proposition d'indicateurs", PhD, Ecole Centrale de Nantes.

- Brown, P. J., Fox, A. G., Maslen, E. N., O'Keefe, M. A., et Willis, B. T. M., (2006), "Intensity of diffracted intensities", *International Tables for Crystallography*, **Volume C: mathematical, physical and chemical tables. Section 6.1.1**, p. 554-590.
- Büssem, W., (1938), "X-Rays and cement chemistry", 2th International Symposium on the Chemistry of Cement Stockholm, p. 141-177.
- Campus, F., (1970), "Report on the results of an international survey by RILEM on testing and research concerning the behavior of cements in sea water", *Matériaux et Construction*, **3** (14), p. 107-134.
- Carlson, E. T., (1964), "Action of water on calcium aluminoferrites", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **68A** (5), p. 453-463.
- Carlson, E. T., (1966), "Some properties of the calcium aluminoferrite hydrates", *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Building Science Series* **6**, p. 01-11.
- Carlson, E. T. et Bates, P. H., (1931), "Can cement durability be predicted ?", *Engineering News-Record*, **107** (4 (Jul 23)), p. 130-132.
- Carlson, L. et Schwertmann, U., (1981), "Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica", *Geochemica et Cosmochimic Acta*, **45**, p. 421-429.
- Carvalho, M. D., Ferreira, L. P., Waerenborgh, J. C., Tsipis, E., Lopes, A. B., et Godinho, M., (2008), "Structure and magnetic properties of $\text{Ca}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{AlO}_{5+\delta}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, p. 2530-2541.
- Chaix-Pluchery, O., Pannetier, J., Bouillot, J., et Niepce, J. C., (1987), "Structural prereactional transformations in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, **67** (2), p. 225-234.
- Cheary, R. W. et Coelho, A. A., (1992), "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting", *Journal of Applied Crystallography*, **25** (2), p. 109-121.
- Colleparidi, M., Monosi, S., et Moriconi, G., (1979), "Tetracalcium aluminoferrite hydration in the presence of lime and gypsum", *Cement and Concrete Research*, **9**, p. 431-437.
- Colville, A. A., (1970), "The crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and its relation to the nuclear electric field gradient at the iron sites", *Acta Crystallographica* **B26**, p. 1469-1473.
- Colville, A. A. et Geller, S., (1971), "The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ", *Acta Crystallographica B*, **27**, p. 2311-2315.
- Corazza, E. et Sabelli, C., (1967), "The crystal structure of syngenite, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ", *Zeitschrift für Kristallographie B*, **124**, p. 398-408.
- Crundwell, F. K., (2014), "The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz", *Hydrometallurgy*, **149**, p. 265-275.
- Cuesta, A., Santacruz, I., Sanfélix, S. G., Fauth, F., Aranda, M. A. G., et de La Torre, A. G., (2015), "Hydration of C_4AF in the presence of other phases: a synchrotron X-ray powder diffraction study", *Construction and Building Materials*, **101**, p. 818-827.
- Damidot, D. et Glasser, F. P., (1993), "Thermodynamic investigation of the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ system at 25°C and influence of Na_2O ", *Cement and Concrete Research*, **23**, p. 221-238.
- de Keyser, W. L., (1965), "Travaux exécutés sous l'égide du comité de la recherche fondamentale du CRIC", *Comité Technique CT1 "Etudes Fondamentales des Ciments"* (15057), p. 46-76.
- de Keyser, W. L. et Tenoutasse, N., (1968), "The hydration of the ferrite phase of cements", 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Japan, **Paper II-120**, p. 379-386.
- de Noirfontaine, M.-N., Dunstetter, F., Courtial, M., Gasecki, G., et Signes-Frehel, M., (2006), "Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker:

2. Modelling alite for Rietveld analysis, an industrial challenge", *Cement and Concrete Research*, **36** (1), p. 54-64.
- Dilnesa, B. Z., Lothenbach, B., Le Saoût, G., Renaudin, G., Mesbah, A., Filinchuk, Y., Wichser, A., et Wieland, E., (2011), "Iron in carbonate containing AFm phases", *Cement and Concrete Research*, **41**, p. 311 - 323.
- Dilnesa, B. Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., et Kulik, D., (2014), "Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ ", *Cement and Concrete Research*, **59**, p. 96-111.
- Dilnesa, B. Z., Lothenbach, B., Renaudin, G., Wichser, A., et Wieland, E., (2012), "Stability of monosulfate in the presence of iron", *Journal of the American Ceramic Society*, **95** (10), p. 3305-3316.
- Dilnesa, B. Z., Wieland, E., Lothenbach, B., Dähn, R., et Scrivener, K. L., (2014), "Fe-containing phases in hydrated cements", *Cement and Concrete Research*, **58**, p. 45-55.
- Dollase, W. A., (1986), "Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March Model", *Journal of Applied Crystallography*, **19** (4), p. 267-272.
- Emanuelson, A. et Hansen, S., (1997), "Distribution of iron among ferrite hydrates", *Cement and Concrete Research*, **27** (8), p. 1167-1177.
- Emanuelson, A., Hansen, S., Henderson, E., Landa-Canova, A., et E., S., (1997), "Ferrite microstructure in clinker and hydration of synthetic phases and sulphate resisting cements", 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Göteborg, **I**, p. li060.
- Eymery, J.-P. et Teillet, J., (1994), "Spectrométrie Mössbauer", *Techniques de l'ingénieur* (PE 2 600).
- Fletcher, K. E., (1969), "The composition of the tricalcium aluminate and ferrite phases in Portland cement determined by the use of an electron-probe microanalyser", *Magazine of Concrete Research*, **21** (66), p. 03-14.
- Fortune, J. M. et Coey, J. M. D., (1983), "Hydration products of calcium aluminoferrite", *Cement and Concrete Research*, **13** (5), p. 696-702.
- Francois, M., Renaudin, G., et Evrard, O., (1998), "A cementitious compound with composition $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ", *Acta Crystallographica C*, **54** (9), p. 1214-1217.
- Fukuda, K. et Ando, H., (2002), "Determination of the Pcmn/Ibm2 phase boundary at high temperatures in the system $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ ", *Journal of American Ceramic Society*, **85** (5), p. 1300-1302.
- Fukuhara, M., Goto, S., Asaga, K., Daimon, M., et Kondo, R., (1981), "Mechanisms and kinetics of C_4AF hydration with gypsum", *Cement and Concrete Research*, **11** (3), p. 407-414.
- Ghose, A. et Barnes, P., (1979), "Electron microprobe analysis of portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, **9**, p. 747-755.
- Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., et Catti, M., (1995), "Fundamentals of Crystallography", Oxford University Press, C. Giacovazzo.
- Giroto, L., Provis, J. L., Rodriguez, E. D., et Kirchheim, A. P., (2020), "Extraction of tricalcium aluminate for research applications by selective dissolution of portland cement clinker", *Journal of Materials in Civil Engineering*, **32** (1), p. 04019325.
- Goetz-Neuhoeffer, F. et Neubauer, J., (2006), "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 Diffraction*, **21** (1), p. 4-11.

- Gollop, R. S. et Taylor, H. F. W., (1994), "Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. II. Sulfate resisting Portland cement: ferrite composition and hydration chemistry", *Cement and Concrete Research*, **24** (7), p. 1347-1358.
- Gonzalez, M. A. et Irrassar, E. F., (1997), "Ettringite formation in low C₃A Portland cement exposed to sodium sulfate solution", *Cement and Concrete Research*, **27** (7), p. 1061-1072.
- Gutteridge, W. A., (1979), "On the dissolution of the interstitial phases in Portland cement", *Cement and Concrete Research*, **9** (3), p. 319-324.
- Hadermann, J., Abakumov, A. M., d'Hondt, H., Kalyuzhnaya, A. S., Rozova, M. G., Markina, M. M., Mikheev, M. G., Tristan, N., Klingeler, R., Büchner, B., et Antipov, E. V., (2007), "Synthesis and crystal structure of the Sr₂Al_{1.07}Mn_{0.93}O₅ brownmillerite", *Journal of Materials Chemistry*, **17**, p. 692-698.
- Hall, C. et Scrivener, K. L., (1998), "Oilwell cement clinkers. X-ray microanalysis and phase composition", *Advanced Cement Based Materials*, **7**, p. 28-38.
- Hansen, W. C., Brownmiller, L. T., et Bogue, R. H., (1928), "Studies on the system calcium oxide-alumina-ferric oxide", *Journal of the American Chemical Society*, **50**, p. 396-406.
- Harchand, K. S., Kumar, R., et Chandra, K., (1984), "Mössbauer and X-Ray investigations of some Portland cements", *Cement and Concrete Research*, **14**, p. 170-176.
- Hassaan, M. Y., El-Desoky, M. M., et Abou Zeid, Y. M., (2000), "Estimation of the solubility limit of iron in tricalcium aluminate using different techniques", *Materials Science and Engineering A*, **276** (1-2), p. 147-151.
- Hjorth, J. et Lauren, K.-G., (1971), "Belite in Portland cement", *Cement and Concrete Research*, **1**, p. 27-40.
- Hörkner, W. et Müller-Buschbaum, H., (1976), "ZUR KRISTALLSTRUKTUR VON CaAl₂O₄", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **38** (5), p. 983-984.
- Huang, X., Wang, F., Hu, S., Lu, Y., Rao, M., et Mu, Y., (2019), "Brownmillerite hydration in the presence of gypsum: the effect of Al/Fe ratio and sulphate ions", *Journal of the American Ceramic Society*, **102**, p. 5545-5554.
- International Standard Organization, (2009), ISO 10426-1, "Petroleum and natural gas industries - Cements and materials for well cementing - Part 1: Specification".
- Jones, F. E., (1945), "The formation of the sulfoaluminates and sulfoferrites of calcium in the Portland cement-water system", *Journal of Physical Chemistry*, **49** (4), p. 344-357.
- Jönsson, B., Wennertröm, H., Nonat, A., et Cabane, B., (2004), "Onset of cohesion in cement paste", *Langmuir*, **20**, p. 6702-6709.
- Jupe, A. C., Cockcroft, J. K., Barnes, P., Colston, S. L., Sankar, G., et Hall, C., (2001), "The site occupation of Mg in the brownmillerite structure and its effect on hydration properties", *Journal of Applied Crystallography*, **34**, p. 55-61.
- Kharton, V. V., Marozau, I. O., Vyshatko, N. P., Shaula, A. L., Viskup, A. P., Naumovich, E. N., et Marques, F. M. B., (2003), "Oxygen ionic conduction in brownmillerite CaAl_{0.5}Fe_{0.5}O_{2.5+δ}", *Material Research Bulletin*, **38**, p. 773-782.
- Lager, G. A. et Von Dreele, R. B., (1996), "Neutron powder diffraction study of hydrogarnet to 9.0 GPa", *American Mineralogist*, **81**, p. 1097-1104.
- Lalan, P., (2016), "Influence d'une température de 70 °C sur la géochimie, la microstructure et la diffusion aux interfaces béton / argile : expérimentations en laboratoire, in situ et modélisation", PhD, Mines Paris Tech.
- Landa-Canova, A. R. et Hansen, S., (1999), "Transmission electron microscopic study of ferrite in sulfate-resisting Portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, **29**, p. 679-686.

- Le Saoût, G., Kocaba, V., et Scrivener, K., (2011), "Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement", *Cement and Concrete Research*, **41**, p. 133-148.
- Lea, F. M., (2019), "Lea's chemistry of cement and concrete", Peter Hewlett and Martin Liska, Elsevier.
- Leibina, L. P., (1969), "Determination of tricalcium aluminate and tetracalcium aluminoferrite when jointly present", *Ogneupory*, **3**, p. 52-56.
- Lothenbach, B., Kulik, D., Matschei, T., Balonis, M., Baquerizo, L. G., Dilnesa, B. Z., Miron, G. D., et Myers, R. J., (2019), "Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials", *Cement and Concrete Research*, **115**, p. 472-506.
- Lothenbach, B., Pelletier-Chaignat, L., et Winnefeld, F., (2012), "Stability in the system CaO-Al₂O₃-H₂O", *Cement and Concrete Research*, **42**, p. 1621-1634.
- Maki, I., Fukuda, K., Oba, E., Yoshida, H., Mitsumatsu, M., Ito, S., (1995), "Anisotropic light absorption of the calcium aluminoferrite phase in Portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, **25**, p. 863-869.
- Maki, I. et Goto, K., (1982), "Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker", *Cement and Concrete Research*, **12** (3), p. 301-308.
- Malveiro, J., Ramos, T., Ferreira, L. P., Waerenborgh, J. C., Nunes, M. R., Godinho, M., et Carvalho, M. D., (2007), "Magnesium doping on brownmillerite Ca₂FeAlO₅", *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, p. 1863-1874.
- Manceau, A. et Drits, V. A., (1993), "Local structure of ferrihydrite and feroxyhite by EXAFS spectroscopy", *Clay Minerals*, **28**, p. 165-184.
- Mander, J. E., Adams, L. D., et Larkin, E. E., (1974), "A method for the determination of some minor compounds in Portland cement and clinker by X-Ray diffraction", *Cement and Concrete Research*, **4** (4), p. 533-544.
- Marinho, M. B. et Glasser, F. P., (1984), "Polymorphism and phase changes in the ferrite phase of cements induced by titanium substitution", *Cement and Concrete Research*, **14**, p. 360-368.
- McMurdie, H. F., Morris, M. C., Evans, E. H., Paretzkin, B., W., W.-N., et C.R., H., (1986), "Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from The JCPDS Research Associateship", *Powder Diffraction*, **1** (3), p. 265-275.
- Meller, N., Hall, C., Jupe, A. C., Colston, S. L., Jacques, S. D. M., Barnes, P., et Phipps, J., (2004), "The paste hydration of brownmillerite with and without gypsum: a time resolved synchrotron diffraction study at 30, 70, 100 and 150 °C", *Journal of Materials Chemistry*, **14**, p. 428-435.
- Mondal, P. et Jeffery, J. W., (1975), "The crystal structure of tricalcium aluminate, Ca₃Al₂O₆", *Acta Crystallographica B*, **31**, p. 689-696.
- Montanaro, L. et Negro, A., (1988), "Expansion de la phase ferrite en présence de gypse et chaux : comparaison avec l'aluminate tricalcique", *Cement and Concrete Research*, **18**, p. 812-818.
- Möschner, G., (2007), "A thermodynamic approach to cement hydration: the role of retarding admixtures and Fe-minerals during the hydration of cements", PhD, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Ulrich, A., Figi, R., et Kretzschmar, R., (2009), "Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite (Ca₆[Al_{1-x}Fe_x(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O)", *Cement and Concrete Research*, **39**, p. 482-489.
- Mössbauer, R. L., (1958), "Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir¹⁹¹", *Zeitschrift für Physik*, **151**, p. 124-143.

- Mumme, W., Cranswick, L. M. D., et Chakoumanos, B., (1996), "Rietveld crystal structure refinements from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate", *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, **170** (2), p. 171-188.
- Neubauer, J., Kuzel, H. J., et Sieber, R., (1996), "Rietveld quantitative XRD analysis of Portland cement : II. Quantification of synthetic and technical portland cement clinker", 8th International Conference on Cement Microscopy Houston, Texas, USA, p. 100-111.
- Neubauer, J., Sieber, R., Kuzel, H. J., et Ecker, M., (1996), "Investigations on introducing Si and MgO into brownmillerite-a Rietveld refinement", *Cement and Concrete Research*, **26**, p. 77.
- Nicoleau, L., Nonat, A., et Perrey, D., (2013), "The di- and tricalcium silicate dissolutions", *Cement and Concrete Research*, **47**, p. 14-30.
- Nishi, F. et Takéuchi, Y., (1975), "The Al_6O_{18} rings of tetrahedra in the structure of $Ca_{8.5}NaAl_6O_{18}$ ", *Acta Crystallographica B*, **31**, p. 1169-1173.
- Nishi, F. et Takéuchi, Y., (1985), "Tricalcium silicate $Ca_3O[SiO_4]$: the monoclinic superstructure", *Zeitschrift für Kristallographie*, **172**, p. 297-314.
- Nonat, A., (2004), "The structure and stoichiometry of C-S-H", *Cement and Concrete Research*, **34** (9), p. 1521-1528.
- Ojima, K., Nashihata, Y., et Sawada, A., (1995), "Structure of potassium sulfate at temperatures from 296 K down to 15 K", *Acta Crystallographica B*, **51**, p. 287-293.
- Okada, K. et Ossaka, J., (1980), "Structure of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate", *Acta Crystallographica B*, **36**, p. 919-921.
- Ollivier, J. P. et Vichot, A., (2008), "La durabilité des bétons", Sous la direction de Jean-Pierre Ollivier et Angélique Vichot, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Perez, J.-P., (2002), "Etude de l'hydratation des phases constitutives d'un ciment Portland et de la résistance mécanique des pâtes pures et mortiers : influence des trialcanolamines", PhD, Université de Bourgogne.
- Pertlik, F., (2003), "Bibliography of hibschite, a hydrogarnet of grossular type", *GeoLines*, **15**, p. 113-119.
- Plowman, C. et Cabrera, J. G., (1984), "Mechanism and kinetics of hydration of C_3A and C_4AF , extracted from cement", *Cement and Concrete Research*, **14**, p. 238-248.
- Pollit, H. W. W. et Brown, A. W., (1968), "The distribution of alkalies in Portland cement clinker", 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Japan, **Paper I-126**, p. 322-333.
- Poupelloz, E., (2019), "Etude des processus de nucléation-croissance de l'ettringite, seule ou dans un système $C_3A/CaSO_4$ ", PhD, Université de Bourgogne Franche-Comté.
- Pritula, O., Smrcok, L., Ivan, J., et Izdinsky, K., (2004), "X-Ray quantitative phase analysis of residues of the reference Portland clinkers", *Ceramics - Silikaty*, **48** (1), p. 34-39.
- Ramachandran, V. S. et Beaudoin, J. J., (1980), "Hydration of C_4AF + gypsum: study of various factors", 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, **II**, p. 25-30.
- Redhammer, G., Tippelt, G., Roth, G., et Amthauer, G., (2004), "Structural variations in the brownmillerite series $Ca_2(Fe_{2-x}Al_x)O_5$: single-crystal X-ray diffraction at 25°C and high-temperature X-ray powder diffraction ($25\text{ °C} \leq T \leq 1000\text{ °C}$)", *American Mineralogist*, **89**, p. 405-420.
- Redhammer, G. J., Amthauer, G., Tippelt, G., Lottermoser, W., et Roth, G., (2005), " ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic investigations on the brownmillerite series $Ca_2(Fe_{2-x}Al_x)O_5$ ", *AIP Conference Proceedings*, **765**, p. 179-184.
- Regourd, M., (1975), "Cristallochimie des constituants du clinker de ciment portland", *Revue des Matériaux de Construction*, **695**, p. 201-215.

- Renaudin, G., Segni, R., Mentel, D., Nedelec, J.-M., Leroux, F., et Tavio-Gheho, C., (2007), "A Raman study of the sulfated cement hydrates: ettringite and monosulfoaluminate", *Journal of Advanced Concrete Technology*, **5** (3), p. 299-312.
- Richardson, I. G., Hall, C., et Groves, G. W., (1993), "TEM study of the composition of the interstitial phase in an oil-well cement clinker", *Advances in Cement Research*, **5** (17), p. 15-21.
- Rickerby, J. A., (2015), "Characterisation of hardened cements incorporating simulant intermediate level waste ", PhD Thesis, University of Leeds.
- Robledo-Gutierrez, M., Blanco-Varela, M. t., et Carmona-Quiroga, P. M., (2013), "Mineralogical composition of clinker as an indicator of sulfate resistance: a Rietveld XRD/Takashima approach", *Journal of the American Ceramic Society*, **96** (11), p. 3637-3642.
- Rogers, D. E. et Aldridge, L. P., (1977), "Hydrates of calcium ferrites and calcium aluminoferrites", *Cement and Concrete Research*, **7**, p. 399-410.
- Runcevski, T., Dinnebier, R. E., Magdysuyk, O. V., et Pöllmann, H., (2012), "Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data", *Acta Crystallographica B*, **68** (5), p. 493-500.
- Runje, V. et Bezjak, A., (1984), "Kinetic analysis of extraction of calcium silicates with methanolic solution of salicylic acid. II Extraction of dicalcium silicates", *Cement and Concrete Research*, **14** (6), p. 833-838.
- Ruste, J., (2009), "Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation", *Techniques de l'Ingénieur*, **P885V3**, p. 01-18.
- Sasaki, S., Fujino, K., et Takeuchi, Y., (1979), "X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms", *Proceedings of the Japan Academy*, **55** (2), p. 43-48.
- Schwartz, J., (1971), "Contribution à l'étude de la phase aluminoferritique des clinkers de ciment Portland", *Revue des Matériaux de Construction*, **669-670**, p. 159-172.
- Shannon, R. D., (1976), "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Crystallographica A*, **32**, p. 751-767.
- Signes-Frehel, M., Maes, P., et Haehnel, C., (1996), "Etude des phases d'un clinker par diffractométrie des rayons X : vers la quantification", *Journal de Physique : supplément au Journal de Physique III*, **6** (C4-135).
- Smith, D. K., (1962), "Crystallographic changes with the substitution of aluminium for iron in dicalcium ferrite", *Acta Crystallographica*, **15**, p. 1146-1152.
- Sorrentino, F., Damido, D., et Fentiman, C., (2021), "CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe oxides chemical system. Description and applications", Science Press, EDP Sciences.
- Speer, D. et Salje, E. K. H., (1986), "Phase transitions in langbeinites I: crystal chemistry and structures of K-double sulfates of the langbeinite type M₂⁺⁺ K₂(SO₄)₃, M⁺⁺ = Mg, Ni, Co, Zn, Ca", *Physics and Chemistry of Minerals*, **124**, p. 398-408.
- Stöber, S., Redhammer, G., Schorr, S., Prokhnenko, O., et Pöllmann, H., (2013), "Structure refinements of members in the brownmillerite solid solution series Ca₂Al_x with 1/2 < x < 4/3", *Journal of Solid State Chemistry*, **197**, p. 420-428.
- Struble, L., (1985), "The effect of water on maleic acid and salicylic acid extractions", *Cement and Concrete Research*, **15**, p. 631-636.
- Stutzman, P. E., (1996), "Guide for X-Ray Powder Diffraction Analysis of portland Cement and Clinker", *NIST*.
- Stutzman, P. E., (2001), "Scanning electron microscopy in concrete petrography", *Materials Science of Concrete Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete (Workshop on the Role of Calcium Hydroxide in Concrete)*, Anna Maria Island, Florida, p. 59-72.

- Stutzman, P. E., (2010), "Direct determination of phases in Portland cements by quantitative X-Ray powder diffraction", *NIST Technical Note*, **1692**.
- Stutzman, P. E., Feng, P., et Bullard, J. W., (2016), "Phase analysis of Portland cement by combined quantitative X-Ray powder diffraction and scanning electron microscopy", *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **121**, p. 47-107.
- Stutzman, P. E. et Leigh, S., (2002), "Phase composition analysis of the NIST reference clinkers by optical microscopy and X-ray powder diffraction".
- Tabikh, A. A. et Weht, R. J., (1971), "An X-Ray Diffraction analysis of Portland cement", *Physics and Chemistry of Minerals*, **1**, p. 317-328.
- Tao, Y., Wan, D., Zhang, W., Wang, F., et Hu, S., (2021), "Intrinsic reactivity and dissolution characteristics of tetracalcium aluminoferrite", *Cement and Concrete Research*, **146**, p. 106485.
- Tao, Y., Zhang, W., Shang, D., Xia, Z., Li, N., Ching, W.-Y., Wang, F., et Hu, S., (2018), "Comprehending the occupying preference of manganese substitution in crystalline cement clinker phases: a theoretical study", *Cement and Concrete Research*, **109**, p. 19-29.
- Taylor, H. F. W., (1997), "Cement Chemistry", 2nd edition, Thomas Telford Edition.
- Tennis, P. D., Bhattacharja, S., Klemm, W. A., et Miller, F. M., (1999), "Assessing the distribution of sulfate in Portland cement and clinker and its influence on expansion in mortar", *Cement, Concrete, and Aggregates*, **21** (2), p. 212-216.
- Trivino-Vasquez, F. et Blanco, M. T., (1983), "Determinacion de la composicion mineralogica del clinker por microscopia cuantitativa, disolucion de fases y difraccion de rayos X", *Materiales de Construccion*, **190-191**, p. 103-114.
- Trivino Vazquez, F., (1971), "Aplicaciones del metodo de Takashima, al estudio y separacion de las fases aluminoferriticas del clinker", *Materiales de Construccion*, **21** (143), p. 21-24.
- Vanpeteghem, C. B., Anjel, R. J., Zhao, J., Ross, N. L., Redhammer, G. J., et Seifert, F., (2008), "The effect of oxygen vacancies and aluminium substitution on the high-pressure properties of brownmillerite-structured $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ", *Physics and Chemistry of Minerals*, **35**, p. 493-504.
- Vicat, L.-J., (1856), "Traité pratique et théorique de la composition des mortiers, ciments et gangues à pouzzolanes", Imprimerie Maisonneville.
- Waasmaier, D. et Kirfel, A., (1995), "New analytical scattering-factor functions for free atoms and ions", *Acta Crystallographica A*, **51**, p. 416-431.
- Waerenborgh, J. C., Rojas, D. P., Vyshatko, N. P., Shaula, A. L., Kharton, V. V., Marozau, I. O., et Naumovich, E. N., (2003), " Fe^{4+} formation in brownmillerite $\text{CaAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{2.5+\delta}$ ", *Materials Letters*, **57**, p. 4388-4393.
- Yamaguchi, G. et Takagi, S., (1968), "Analysis of Portland cement clinker", 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, **I**, p. 181-219.
- Zotzl, M. et Pollmann, H., (2006), "Stability and Properties of Brownmillerites $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ and Perovskites $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_3$ in the System $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ - $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ - $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ ", *Journal of the American Ceramic Society*, **89** (11), p. 3491-3497.

Annexe A – Données structurales des phases

Tableau 38 Structures utilisées pour les ajustements : numéros PDF et ICSD, le PDF entre parenthèses correspond aux données expérimentales.

Phase/Nom du minéral	Formule	Symétrie	Groupe d'espace	PDF	ICSD	Référence
M1 Alite Silicate Tricalcique	Ca ₃ SiO ₅	Monoclinique	<i>Pc</i> (7)	(00-055-0739)	—	[de Noirfontaine, 2006]
M3 Alite Silicate Tricalcique	Ca ₃ SiO ₅	Monoclinique	<i>Cm</i> (8)	01-085-1378	64759	[Nishi, 1985]
β-C ₂ S Larnite/Bélite	Ca ₂ SiO ₄	Monoclinique	<i>P2₁/n</i> (14)	01-086-0398 (00-033-0302)	81096	[Mumme, 1996]
C ₃ A Cubique Aluminate Tricalcique	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Cubique	<i>Pa-3</i> (205)	01-070-0839 (00-038-1429)	1841	[Mondal, 1975]
C ₃ A Ortho Aluminate Tricalcique	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Orthorhombique	<i>Pbca</i> (61)	01-070-0859	1880	[Nishi, 1975]
C ₄ AF Brownmillerite /Ferrite	Ca ₂ AlFeO ₅	Orthorhombique	<i>Ibm2</i> (46)	01-071-0667 (00-030-0226)	9197	[Colville, 1971]
C ₂ F Srebrodolskite	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Orthorhombique	<i>Pcmn</i> (62)	01-071-2108 (00-038-0408)	14296	[Colville, 1970]
C ₁₂ A ₇ Mayenite	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Cubique	<i>I-43d</i> (220)	01-070-2144 (00-009-413)	6287	[Bartl, 1970]
CA	CaAl ₂ O ₄	Monoclinique	<i>P2₁/n</i> (14)	01-070-0134 (00-023-1036)	260	[Hörkner, 1976]
Katoite	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂	Cubique	<i>Ia-3d</i> (230)	01-073-9982 (00-024-0217)	82404	[Lager, 1996]
Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26(H ₂ O)	Trigonal	<i>P31c</i> (159)	(00-041-1451)	155395	[Goetz-Neuhoeffer, 2006]
Monosulfoaluminate de calcium	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (SO ₄).6(H ₂ O)	Trigonal	<i>R-3</i> (148)	01-083-1289 (00-045-158)	100138	[Allmann, 1977]

Gypsum	CaSO ₃ .2(H ₂ O)	Monoclinique	<i>C12/c</i> (15)	01-071-2701 (00-033-311)	409581	[Boeyens, 2002]
Lime	CaO	Cubique	<i>Fm-3m</i> (225)	(00-037-1497)	—	[McMurdie, 1986]
Periclase	MgO	Cubique	<i>Fm-3m</i> (225)	01-071-1176 (00-045-0946)	9863	[Sasaki, 1979]
α-Quartz	α-SiO ₂	Rhomboédrique	<i>P3₂2</i> (154)	(00-046-1045)	162490	[Antao, 2008]
Hémihydrate /Bassanite	CaSO ₄ .½H ₂ O	Monoclinique	<i>I2</i> (5)	01-083-0438	79528	[Bezou, 1995]
Arcanite	K ₂ SO ₄	Orthorhombique	<i>Pmcn</i> (62)	01-083-0681 (00-005-0613)	79777	[Ojima, 1995]
Aphthitalite	K ₃ Na(SO ₄) ₂	Trigonal	<i>P-3m</i> (164)	01-074-0398 (00-020-0928)	26018	[Okada, 1980]
Syngénite	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ (H ₂ O)	Monoclinique	<i>P2₁/m</i> (11)	01-074-1118 (00-028-0739)	26829	[Corazza, 1967]
Ca-Langbeinite	Ca ₂ K ₂ (SO ₄) ₃	Orthorhombique	<i>P2₁2₁2₁</i> (19)	01-074-0404 (00-020-0867)	40989	[Speer, 1986]
Portlandite	Ca(OH) ₂	Trigonal	<i>P-3m</i> (164)	01-084-1263 (00-004-0733)	202220	[Chaix- Pluchery, 1987]
Hemicarboaluminate de calcium	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₃ (CO ₃) _{0,5} (H ₂ O) _{5,5}	Trigonal	<i>R$\bar{3}c$</i> (167)	(00-041-0221)	263124	[Runccevski, 2012]
Monocarboaluminate de calcium	Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₅	Triclinique	<i>P1</i> (1)	01-087-0493 (00-041-0219)	59327	[François, 1998]

Annexe B – Structures

Brownmillerite

Tableau 39 Paramètres structuraux de la brownmillerite

Formule	Paramètres de maille (Å)	Symétrie	Groupe d'espace	PDF	ICSD	Référence
$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	a = 5,584 b = 14,6 c = 5,374	Orthorhombique	<i>Ibm2</i> (46)	01-071-0667 (00-030-0226)	9197	[Colville, 1971]

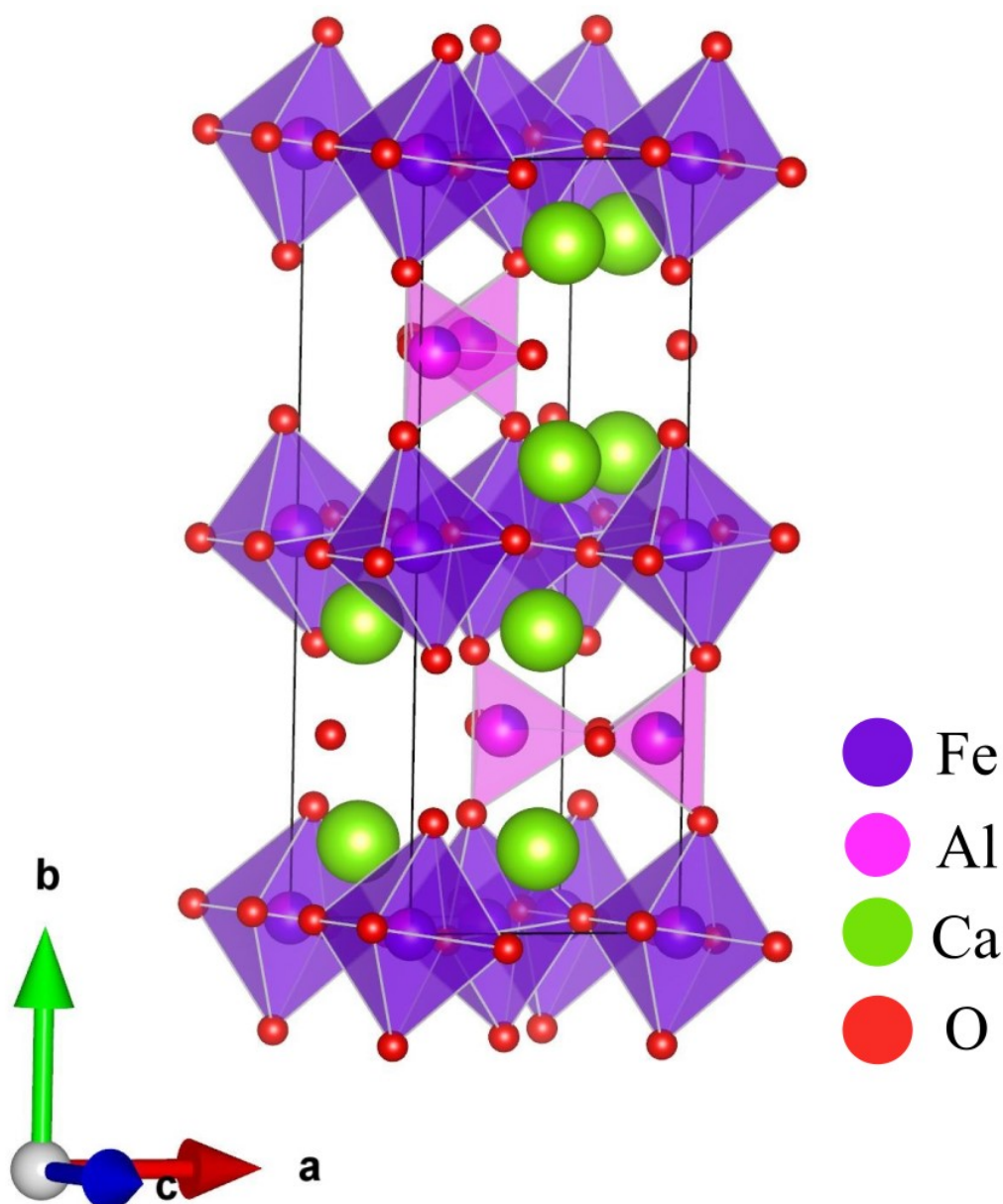


Figure 88 Structure de la brownmillerite

Tableau 40 Liste des réflexions de la brownmillerite d'après la PDF 01-071-0667

N°	h	k	l	d(Å)	Angle (20-Cu)	I (%)	N°	h	k	l	d(Å)	Angle (20-Cu)	I (%)
1	0	2	0	7,3	12,11	39,3	44	3	6	1	1,425	65,42	4
2	1	1	0	5,215	16,98	2,6	45	1	6	3	1,396	66,94	5,8
3	1	0	1	3,872	22,94	3,6	46	3	7	0	1,388	67,37	0,3
4	1	3	0	3,668	24,24	11,6	47	4	2	0	1,371	68,36	3,3
5	1	2	1	3,42	26,02	3,4	48	1	10	1	1,366	68,64	2,9
6	2	0	0	2,792	32,03	34,5	49	3	5	2	1,355	69,27	2,9
7	0	0	2	2,687	33,31	43,6	50	4	1	1	1,345	69,85	1,8
8	1	4	1	2,655	33,71	100	51	0	0	4	1,343	69,96	4
9	2	2	0	2,607	34,36	1	52	2	5	3	1,339	70,19	2,7
10	1	5	0	2,587	34,63	10,4	53	2	8	2	1,327	70,9	9,4
11	0	2	2	2,521	35,57	0,3	54	0	2	4	1,321	71,32	1,8
12	2	1	1	2,442	36,76	3,3	55	4	3	1	1,301	72,6	0,2
13	0	6	0	2,433	36,91	1,9	56	2	10	0	1,293	73,08	0,8
14	1	1	2	2,388	37,62	0,4	57	1	11	0	1,29	73,28	0,5
15	2	4	0	2,217	40,65	5	58	0	10	2	1,282	73,8	0,4
16	1	3	2	2,167	41,62	5,5	59	3	2	3	1,27	74,61	0,5
17	0	4	2	2,163	41,7	6,6	60	3	8	1	1,266	74,92	0,2
18	1	6	1	2,06	43,91	24,9	61	1	3	4	1,26	75,31	0,2
19	2	0	2	1,936	46,89	40,7	62	1	8	3	1,246	76,36	0,4
20	2	5	1	1,889	48,12	2,3	63	4	0	2	1,238	76,89	1
21	2	2	2	1,871	48,61	9,8	64	3	7	2	1,233	77,27	0,2
22	3	1	0	1,846	49,31	0,2	65	4	5	1	1,226	77,83	0,8
23	2	6	0	1,834	49,65	1	66	2	7	3	1,221	78,16	1,9
24	0	8	0	1,825	49,93	14,7	67	3	4	3	1,216	78,54	4,2
25	0	6	2	1,803	50,56	1,2	68	4	6	0	1,21	79,03	2,8
26	3	0	1	1,758	51,94	0,2	69	2	2	4	1,194	80,32	0,3
27	3	3	0	1,738	52,6	6,3	70	1	5	4	1,192	80,48	0,2
28	2	4	2	1,709	53,55	0,7	71	0	6	4	1,176	81,83	0,5
29	1	0	3	1,705	53,69	0,6	72	4	4	2	1,173	82,09	0,7
30	1	2	3	1,66	55,26	1,2	73	2	11	1	1,169	82,35	0,4
31	1	8	1	1,65	55,62	0,8	74	2	10	2	1,165	82,72	2,3
32	2	7	1	1,595	57,73	2,9	75	1	12	1	1,16	83,15	2,9
33	3	4	1	1,584	58,17	15,3	76	2	4	4	1,149	84,19	0,5
34	1	7	2	1,58	58,34	8,5	77	3	6	3	1,14	84,99	2,1
35	3	5	0	1,569	58,78	2,3	78	4	7	1	1,134	85,57	2,1
36	1	9	0	1,557	59,27	0,8	79	3	10	1	1,123	86,58	0,3

37	1	4	3	1,545	59,79	17	80	2	12	0	1,115	87,35	0,1
38	2	8	0	1,527	60,56	4,8	81	5	1	0	1,113	87,58	0,5
39	2	6	2	1,515	61,12	1,1	82	1	10	3	1,109	87,97	1,9
40	0	8	2	1,509	61,35	6,1	83	2	9	3	1,104	88,45	0,5
41	2	1	3	1,499	61,81	2,1	84	1	13	0	1,101	88,79	0,3
42	0	10	0	1,459	63,7	3,7	85	4	1	3	1,098	89,1	0,6
43	2	3	3	1,44	64,67	0,5	86	5	0	1	1,093	89,57	0,2

Katoite

Tableau 41 Paramètres structuraux de la katoite

Formule	Paramètres de maille (Å)	Symétrie	Groupe d'espace	PDF	ICSD	Référence
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	$a = 12,5727$	Cubique	$Ia-3d$ (230)	01-073-9982 (00-024-0217)	82404	[Lager, 1996]

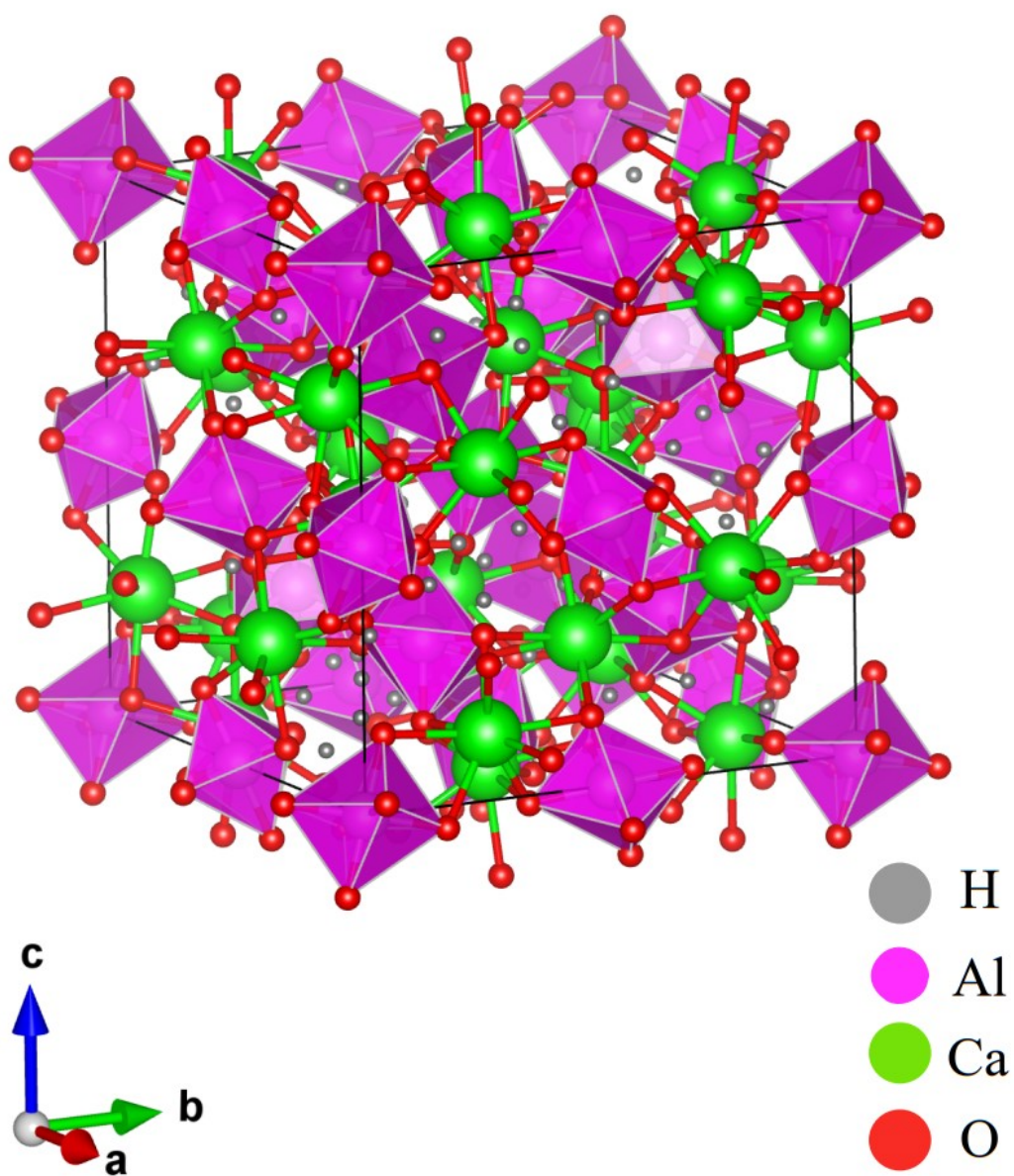


Figure 89 Structure de la katoite

Tableau 42 Liste des réflexions de la katoite d'après la PDF 00-024-0217

N°	h	k	l	d (Å)	Angle (20-Cu)	I (%)	N°	h	k	l	d (Å)	Angle (20-Cu)	I (%)
1	2	1	1	5,13	17,272	90	37	9	4	3	1,221	78,184	1
2	2	2	0	4,442	19,973	40	38	10	3	1	1,198	79,982	8
3	3	2	1	3,358	26,523	55	39	8	7	1	1,177	81,724	1
4	4	0	0	3,142	28,383	45	40	10	4	0	1,167	82,584	8
5	4	2	0	2,81	31,82	80	41	10	3	3	1,157	83,448	4
6	3	3	2	2,68	33,408	6	42	10	4	2	1,147	84,306	10
7	4	2	2	2,566	34,939	15	43	8	7	3	1,138	85,184	1
8	4	3	1	2,465	36,419	30	44	11	2	1	1,12	86,888	8
9	5	2	1	2,295	39,223	100	45	8	8	0	1,111	87,76	4
10	4	4	0	2,222	40,568	4	46	11	3	2	1,086	90,324	4
11	6	1	1	2,039	44,393	95	47	10	6	2	1,062	92,947	1
12	6	2	0	1,989	45,571	8	48	9	6	5	1,055	93,785	2
13	6	3	1	1,853	49,11	1	49	12	0	0	1,047	94,641	2
14	4	4	4	1,814	50,232	10	50	11	4	3	1,04	95,505	1
15	5	4	3	1,778	51,331	2	51	12	2	0	1,033	96,35	2
16	6	4	0	1,743	52,433	40	52	11	5	2	1,026	97,24	2
17	7	2	1	1,711	53,51	20	53	12	2	2	1,019	98,124	5
18	6	4	2	1,68	54,582	50	54	12	3	1	1,013	98,975	1
19	6	5	1	1,596	57,701	11	55	11	6	3	0,975	104,26	5
20	8	0	0	1,571	58,703	13	56	13	2	1	0,953	107,825	2
21	7	4	1	1,547	59,692	1	57	12	4	4	0,947	108,743	1
22	8	2	0	1,524	60,682	1	58	12	6	0	0,937	110,572	5
23	6	5	3	1,503	61,662	2	59	13	3	2	0,932	111,482	3
24	6	6	0	1,481	62,643	3	60	12	6	2	0,926	112,432	3
25	8	3	1	1,461	63,609	1	61	13	4	1	0,922	113,329	1
26	7	5	2	1,424	65,48	1	62	8	8	8	0,907	116,207	1
27	8	4	0	1,405	66,452	12	63	13	5	2	0,893	119,11	1
28	8	4	2	1,371	68,334	5	64	14	2	0	0,889	120,104	1
29	7	6	1	1,355	69,26	5	65	12	7	3	0,884	121,101	1
30	6	6	4	1,34	70,172	8	66	14	3	1	0,876	123,125	3
31	8	5	1	1,325	71,074	2	67	12	8	0	0,871	124,153	2
32	9	3	2	1,296	72,902	5	68	13	5	4	0,867	125,234	1
33	8	4	4	1,283	73,762	2	69	14	4	0	0,863	126,268	3
34	9	4	1	1,27	74,672	4	70	14	3	3	0,859	127,385	1
35	10	1	1	1,244	76,452	2	71	14	4	2	0,855	128,452	8
36	10	2	0	1,233	77,326	1							

Ettringite

Tableau 43 Paramètres structuraux de l'ettringite

Formule	Paramètres de maille (Å)	Symétrie	Groupe d'espace	PDF file	ICSD	Reference
$\text{Ca}_6 \text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 (\text{OH})_{12} 26(\text{H}_2\text{O})$	a = 11,229 c = 21,478	Trigonal	$P31c$ (159)	(00-041-1451)	155395	[Goetz-Neuhoeffer, 2006]

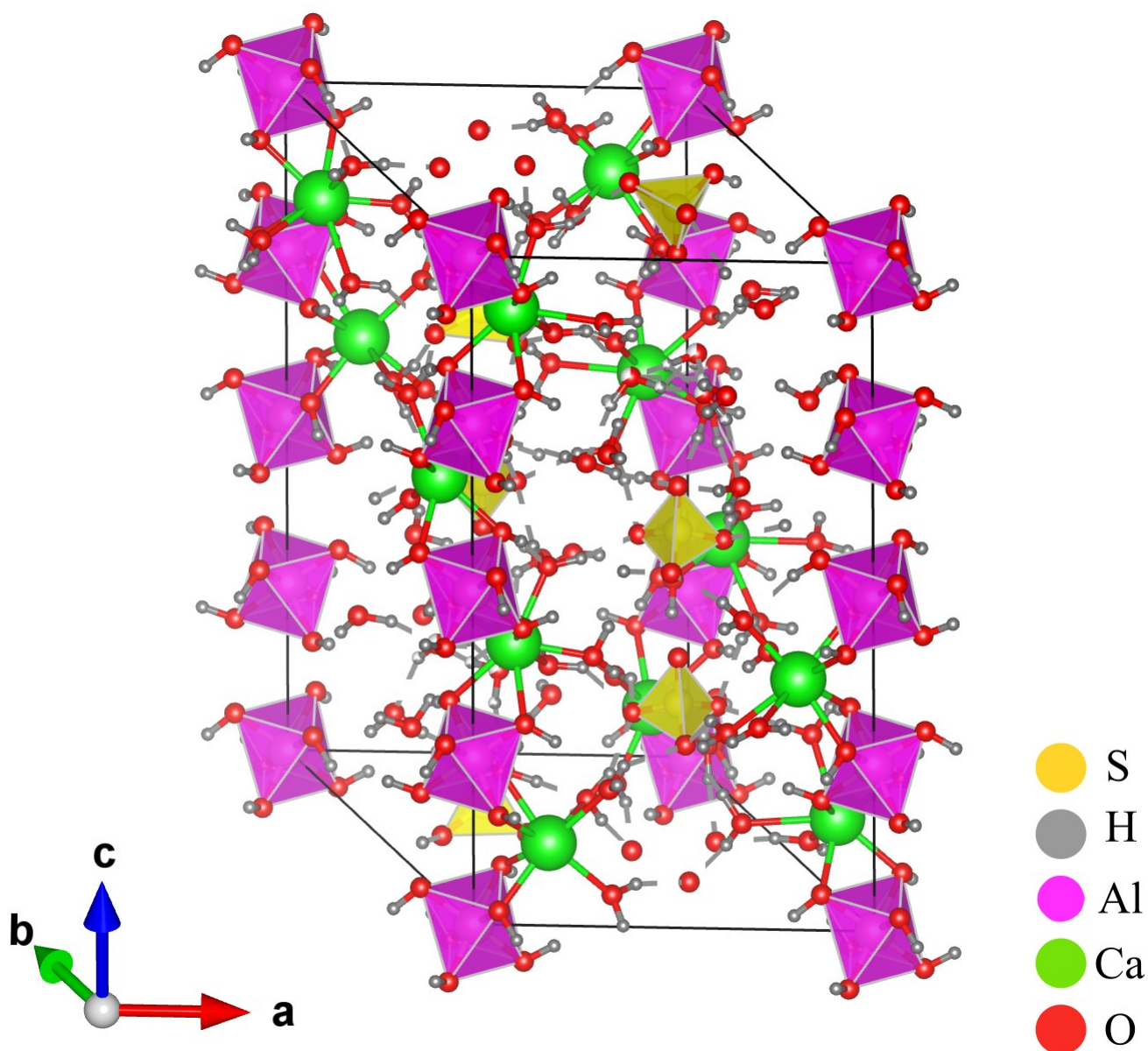


Figure 90 Structure de l'ettringite

Tableau 44 Liste des réflexions de l'ettringite d'après la PDF 00-041-1451

N°	h	k	l	d (Å)	Angle (2θ-Cu)	I (%)	N°	h	k	l	d (Å)	Angle (2θ-Cu)	I (%)
1	1	0	0	9,72	9,091	100	45	2	1	10	1,85	49,212	3
2	1	0	1	8,85	9,987	4	46	3	3	2	1,842	49,44	5
3	1	0	2	7,2	12,283	1	47	4	2	1	1,83	49,787	3
4	1	1	0	5,61	15,784	76	48	4	2	2	1,81	50,375	4
5	1	1	2	4,97	17,832	12	49	0	0	12	1,784	51,161	1
6	2	0	0	4,859	18,243	6	50	3	3	4	1,766	51,721	4
7	1	0	4	4,689	18,911	17	51	5	1	0	1,745	52,391	2
8	2	0	2	4,425	20,05	1	52	5	1	2	1,723	53,112	2
9	2	0	3	4,017	22,111	3	53	5	0	6	1,705	53,717	2
10	1	1	4	3,873	22,944	31	54	3	1	10	1,677	54,688	3
11	2	1	0	3,673	24,212	4	55	4	1	8	1,662	55,223	5
12	2	0	4	3,598	24,724	7	56	5	1	4	1,66	55,296	5
13	2	1	2	3,475	25,614	23	57	6	0	0	1,62	56,783	8
14	2	1	3	3,266	27,284	5	58	4	3	0	1,598	57,637	2
15	3	0	0	3,24	27,507	21	59	4	1	9	1,583	58,236	3
16	3	0	2	3,101	28,766	1	60	4	2	7	1,574	58,601	3
17	1	1	6	3,011	29,645	4	61	2	0	13	1,56	59,179	1
18	2	2	0	2,806	31,867	6	62	3	3	8	1,533	60,328	1
19	3	0	4	2,772	32,268	25	63	4	1	10	1,507	61,481	2
20	2	2	2	2,714	32,977	1	64	5	2	4	1,494	62,075	1
21	3	1	0	2,696	33,204	7	65	2	0	14	1,459	63,736	1
22	0	0	8	2,676	33,459	1	66	5	2	6	1,427	65,341	1
23	3	1	2	2,614	34,277	16	67	1	0	15	1,412	66,123	1
24	2	1	6	2,56	35,023	29	68	5	3	0	1,388	67,417	1
25	3	1	3	2,522	35,568	2	69	4	4	4	1,357	69,173	1
26	2	2	4	2,485	36,116	2	70	6	0	9	1,339	70,238	1
27	4	0	0	2,43	36,963	1	71	5	0	12	1,314	71,779	1
28	1	1	8	2,416	37,185	1	72	6	2	4	1,307	72,224	2
29	3	0	6	2,399	37,458	6	73	2	0	16	1,29	73,33	1
30	2	0	8	2,344	38,371	2	74	4	2	12	1,279	74,065	2
31	3	2	0	2,23	40,416	8	75	3	2	14	1,261	75,304	1
32	2	2	6	2,206	40,875	22	76	7	1	4	1,252	75,941	2
33	3	2	2	2,183	41,325	5	77	5	4	3	1,225	77,926	2
34	3	1	6	2,151	41,969	13	78	6	1	10	1,218	78,459	1
35	3	2	3	2,128	42,444	2	79	6	3	4	1,194	80,353	1
36	4	1	0	2,121	42,591	5	80	4	2	14	1,175	81,926	1

37	4	1	2	2,08	43,473	2	81	6	3	6	1,158	83,395	1
38	3	2	4	2,058	43,962	3	82	7	1	9	1,132	85,762	1
39	3	1	7	2,022	44,786	1	83	4	2	15	1,127	86,235	1
40	1	1	10	2	45,306	1	84	7	1	10	1,103	88,592	2
41	4	1	4	1,971	46,011	2	85	6	4	3	1,101	88,796	1
42	5	0	0	1,944	46,687	11	86	8	1	6	1,084	90,569	1
43	4	0	7	1,903	47,755	1	87	5	5	8	1,034	96,313	1
44	3	3	0	1,87	48,652	1	88	8	2	5	1,029	96,937	1

Monosulfoaluminate de calcium

Tableau 45 Paramètres structuraux du monosulfoaluminate de calcium

Formule	Paramètres de maille (Å)	Symétrie	Groupe d'espace	PDF	ICSD	Reference
$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4) \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	a = 5,7586 c = 26,7946	Trigonal	$R\bar{3}$ (148)	01-83-1289	100138	[Allmann, 1977]

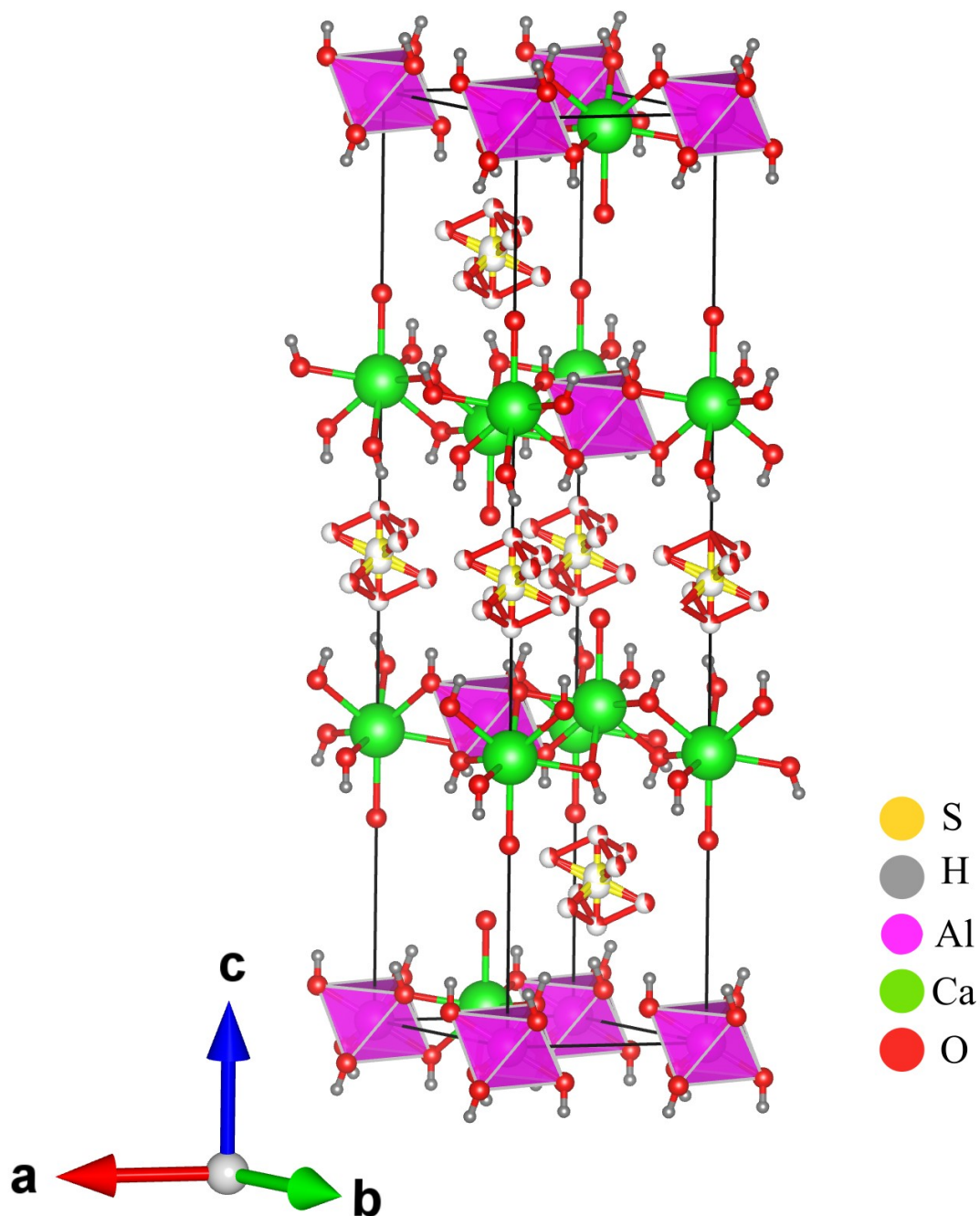


Figure 91 Structure du monosulfoaluminate de calcium

Tableau 46 Liste des réflexions du monosulfoaluminate de calcium d'après la PDF 01-083-1289

N°	h	k	l	d (Å)	Angle (20-Cu)	I (%)	N°	h	k	l	d (Å)	Angle (20-Cu)	I (%)
1	0	0	3	8,93153	9,895	100	45	2	1	13	1,39098	67,254	2,6
2	1	0	1	4,90289	18,079	2,4	46	1	3	1	1,38133	67,787	0,3
3	0	1	2	4,67378	18,973	0,2	47	3	1	2	1,37586	68,093	0,3
4	0	0	6	4,46576	19,865	21,4	48	2	2	6	1,37021	68,413	1,3
5	1	0	4	4,00023	22,205	20	49	1	0	19	1,35703	69,171	0,8
6	0	1	5	3,65079	24,361	2,6	50	3	1	-4	1,3546	69,313	1,1
7	1	0	7	3,03648	29,391	0,1	51	2	1	-14	1,34298	70	0,2
8	0	0	9	2,97718	29,99	0,1	52	1	3	-5	1,33928	70,222	0,1
9	1	1	0	2,8793	31,035	14,9	53	3	0	12	1,33341	70,577	0,1
10	0	1	8	2,78046	32,167	1,1	54	1	1	-18	1,32232	71,258	0,3
11	1	1	-3	2,74042	32,65	7	55	1	3	7	1,30085	72,62	0,1
12	0	2	1	2,48282	36,149	0,8	56	2	2	-9	1,29607	72,931	0,6
13	2	0	2	2,45145	36,628	9,3	57	0	1	20	1,29386	73,075	0,3
14	1	1	-6	2,41992	37,122	15,3	58	1	3	-8	1,27844	74,103	0,2
15	1	0	10	2,36035	38,095	4	59	0	0	21	1,27593	74,273	0,1
16	0	2	4	2,33689	38,492	4,4	60	1	2	-16	1,25194	75,945	0,9
17	2	0	5	2,26079	39,842	2,3	61	4	0	1	1,24543	76,414	0,1
18	0	0	12	2,23288	40,361	1,2	62	0	4	2	1,24141	76,706	0,1
19	0	1	11	2,18874	41,212	4	63	3	1	-10	1,22907	77,619	0,6
20	0	2	7	2,08933	43,269	1,2	64	0	2	19	1,22753	77,735	0,2
21	1	1	-9	2,06971	43,7	9	65	4	0	4	1,22572	77,871	0,6
22	2	0	8	2,00011	45,303	3	66	0	3	15	1,21693	78,542	0,2
23	1	0	13	1,90485	47,706	2,5	67	0	4	5	1,21434	78,742	0,2
24	1	2	-1	1,8803	48,368	0,6	68	2	2	-12	1,20914	79,147	0,1
25	2	1	-2	1,86656	48,747	1,3	69	1	3	-11	1,20279	79,647	0,7
26	0	2	10	1,82539	49,921	6,6	70	1	0	22	1,18316	81,242	0,3
27	1	2	-4	1,81448	50,242	2,1	71	2	0	20	1,18018	81,491	0,3
28	0	1	14	1,78631	51,091	0,5	72	0	4	8	1,16844	82,486	0,2
29	2	1	-5	1,77815	51,342	0,7	73	1	1	-21	1,16653	82,651	0,7
30	1	1	-12	1,76448	51,769	1,1	74	3	1	-13	1,14852	84,241	0,5
31	2	0	11	1,74245	52,473	0,5	75	2	3	-1	1,14308	84,735	0,1
32	1	2	-7	1,69103	54,197	0,4	76	3	2	-2	1,13997	85,02	0,3
33	3	0	0	1,66236	55,211	5,9	77	0	1	23	1,13444	85,533	0,2
34	2	1	-8	1,64267	55,93	1	78	4	0	10	1,13039	85,914	0,3
35	3	0	3	1,6343	56,242	3,6	79	1	2	-19	1,12919	86,027	0,7
36	0	2	13	1,58866	58,008	1,9	80	2	3	-4	1,12779	86,16	0,6

37	0	3	6	1,55793	59,265	2,1	81	1	3	-14	1,12105	86,806	0,2
38	1	2	-10	1,54168	59,954	2,2	82	3	2	-5	1,1189	87,014	0,4
39	1	1	-15	1,51792	60,991	0,3	83	0	0	24	1,11644	87,254	0,2
40	0	1	17	1,50288	61,668	0,1	84	0	4	11	1,10984	87,905	0,2
41	2	1	-11	1,49073	62,226	1,2	85	3	2	7	1,0962	89,288	0,2
42	3	0	9	1,45143	64,108	0,6	86	0	2	22	1,09437	89,478	0,1
43	2	2	0	1,43965	64,696	2,2	87	1	2	20	1,092	89,724	0,1
44	2	2	3	1,4213	65,636	0,8							

Hemicarboaluminate de calcium

Tableau 47 Paramètres structuraux de l'hemicarboaluminate de calcium

Formule	Paramètres de maille (Å)	Symétrie	Groupe d'espace	PDF	ICSD	Reference
$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{5,5}$	a = 5,7757 c = 48,812	Hexagonal	$R\bar{3}c$ (167)	00-041-0221	263124	[Runcevsk i, 2012]

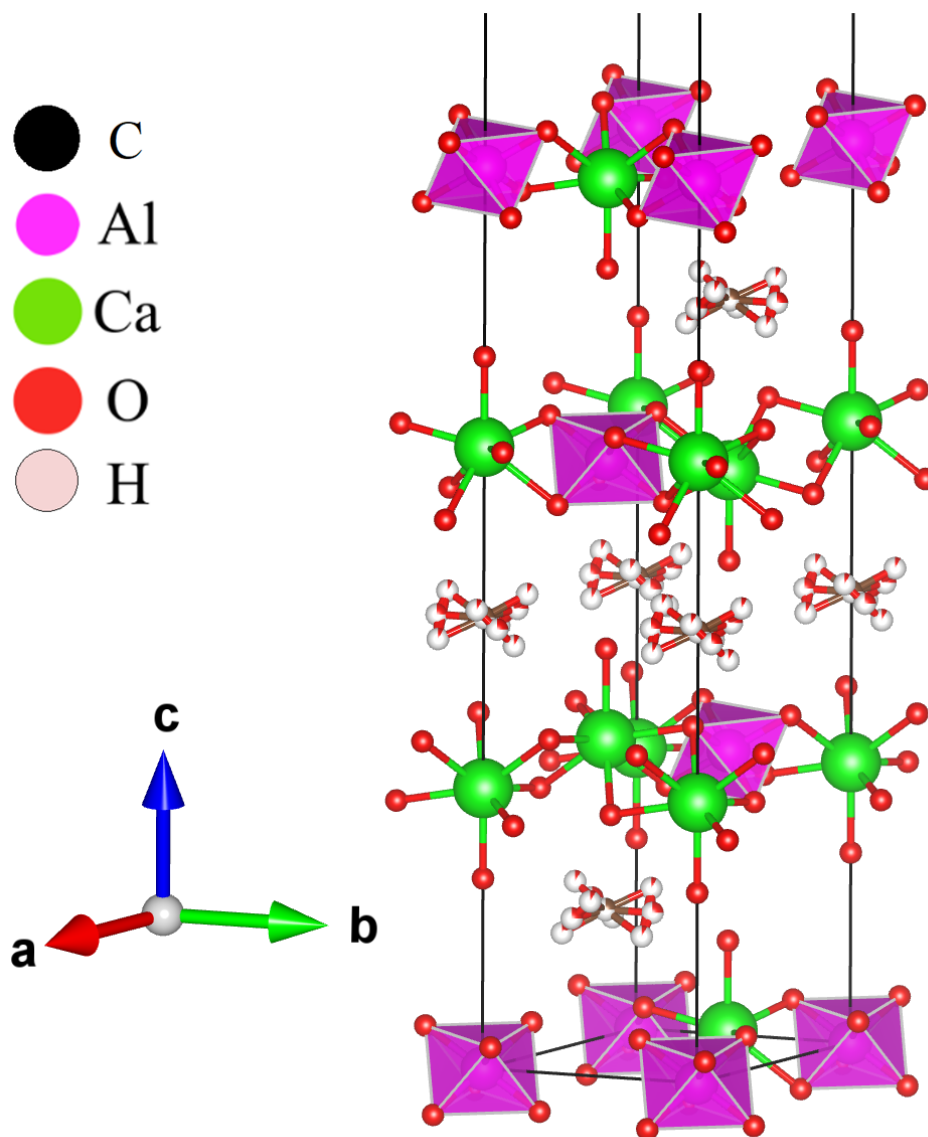


Figure 92 Structure de l'hemicarboaluminate (demi-maille suivant c)

Tableau 48 Liste des réflexions de l'hemicarboaluminate de calcium d'après la PDF 00-041-0221

N°	h	k	l	d (Å)	Angle (2θ-Cu)	I (%)
1	0	0	6	8,19991	10,781	100
2	1	0	4	4,63065	19,151	5
3	0	0	12	4,09938	21,661	90
4	0	1	8	3,87846	22,911	30
5	1	0	10	3,50632	25,382	5
6	1	1	0	2,88409	30,982	50
7	0	1	14	2,87775	31,052	3
8	1	1	3	2,84117	31,462	2
9	0	0	18	2,73377	32,732	20
10	1	1	6	2,72164	32,882	12
11	1	0	16	2,62030	34,192	10
12	1	1	9	2,55090	35,152	20
13	0	2	4	2,44793	36,682	30
14	1	1	12	2,35871	38,122	20
15	2	0	8	2,31490	38,872	10
16	0	2	10	2,22753	40,462	12
17	0	1	20	2,20715	40,853	35
18	1	1	15	2,16759	41,632	8
19	0	0	24	2,04953	44,153	17
20	1	0	22	2,04119	44,343	35
21	1	1	18	1,98438	45,683	20
22	0	2	16	1,93947	46,803	12
23	2	1	4	1,86635	48,753	6
24	0	1	26	1,76976	51,603	3
25	2	0	20	1,75301	52,133	10
26	2	1	13	1,68998	54,233	4
27	3	0	0	1,66534	55,103	10
28	0	0	30	1,64015	56,023	10
29	3	0	6	1,63132	56,354	6
30	2	1	16	1,60831	57,234	4
31	3	0	12	1,54284	59,904	5
32	1	2	20	1,49749	61,914	2
33	2	2	0	1,44147	64,604	3
34	2	2	6	1,41959	65,725	6

Monocarboaluminate de calcium

Tableau 49 Paramètres structuraux du monocarboaluminate de calcium

Formule	Paramètres de maille (Å)	Symétrie	Groupe d'espace	PDF	ICSD	Reference
Ca ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ (CO ₃)(H ₂ O) ₅	a = 5,7747 b = 8,4689 c = 9,923 $\alpha = 64,77^\circ$, $\beta = 82,75^\circ$ et $\gamma = 81,43^\circ$	Triclinique	<i>P1 (1)</i>	(00-041-0219) 01-087-0493	59327	[Francois, 1998]

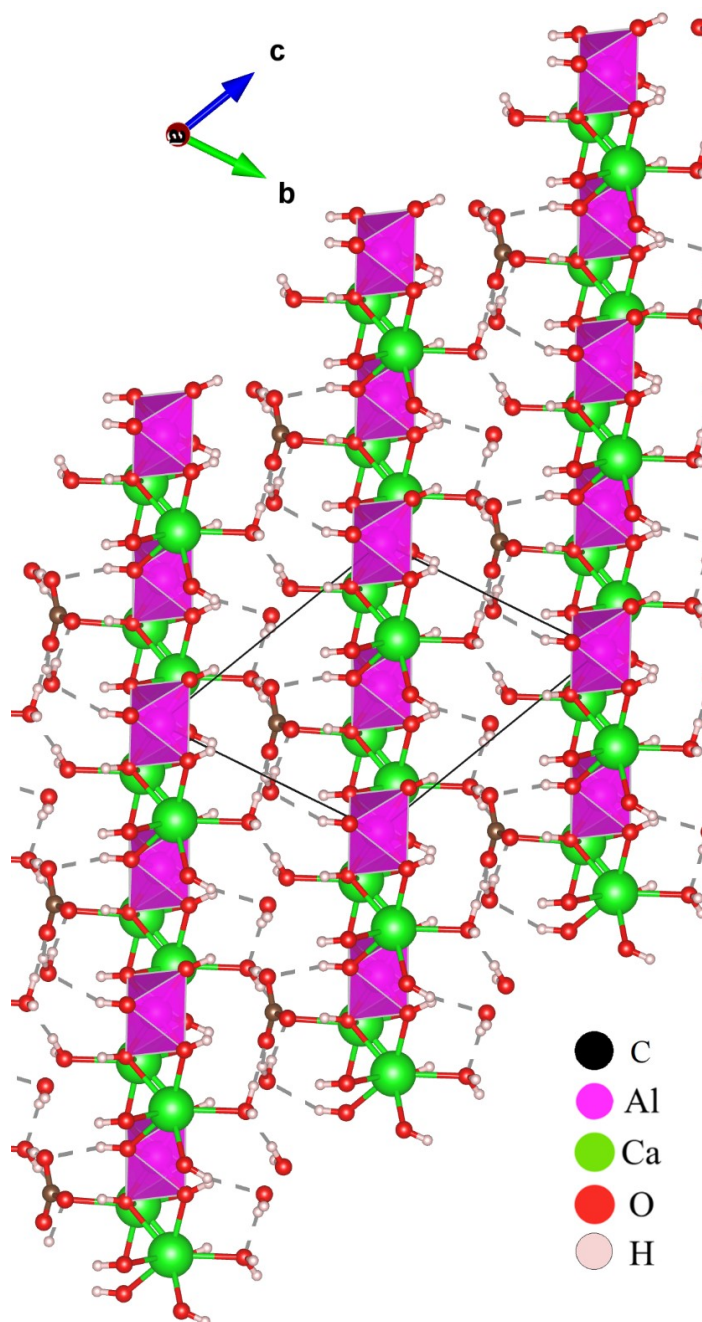


Figure 93 Structure du monocarboaluminate de calcium

Tableau 50 Liste des réflexions du monocarboaluminate de calcium d'après la PDF 00-041-0219

N°	h	k	l	d (Å)	Angle (20-Cu)	I (%)	N°	h	k	l	d (Å)	Angle (20-Cu)	I (%)
1	0	0	1	7,57648	11,671	100	35	-1	0	4	1,94500	46,662	20
2	0	1	0	4,89953	18,091	2	36	1	-2	3	1,94099	46,764	3
3	-1	0	1	4,67418	18,971	4	37	0	2	2	1,90680	47,654	1
4	0	-1	1	4,48232	19,791	3	38	0	0	4	1,89111	48,074	10
5	-1	1	1	4,35175	20,391	5	39	3	-2	0	1,86201	48,874	10
6	1	-1	1	3,98668	22,281	2	40	-3	1	0	1,83800	49,555	2
7	0	0	2	3,78399	23,491	90	41	-1	1	4	1,82569	49,912	20
8	1	0	1	3,65374	24,341	3	42	-3	2	2	1,79901	50,704	2
9	-1	0	2	3,45810	25,741	5	43	-2	1	4	1,75179	52,172	3
10	-1	-1	1	2,85800	31,272	30	44	-2	0	4	1,72841	52,932	2
11	-2	1	0	2,82891	31,602	3	45	1	-1	4	1,71430	53,402	2
12	-1	-1	0	2,78428	32,122	10	46	2	-2	3	1,69200	54,163	2
13	1	-2	1	2,72567	32,832	10	47	-3	0	1	1,66589	55,084	5
14	1	0	2	2,65337	33,753	5	48	-3	3	0	1,65601	55,440	3
15	-1	-1	2	2,57791	34,772	2	49	-1	3	2	1,61431	57,001	3
16	-2	1	2	2,53547	35,373	20	50	0	-3	2	1,60400	57,402	5
17	0	0	3	2,52242	35,562	50	51	-3	3	1	1,58700	58,075	5
18	-2	0	1	2,49803	35,921	2	52	-2	2	4	1,57929	58,386	3
19	2	-1	1	2,48393	36,132	20	53	-1	0	5	1,56779	58,856	2
20	0	-2	0	2,44658	36,703	10	54	2	0	3	1,54939	59,625	5
21	0	-1	3	2,42118	37,102	40	55	0	0	5	1,51270	61,224	10
22	-1	1	3	2,34098	38,422	40	56	3	0	1	1,49440	62,056	1
23	2	-2	1	2,29792	39,171	3	57	3	-3	2	1,46689	63,353	2
24	0	-2	2	2,24240	40,182	5	58	-4	2	1	1,44571	64,392	2
25	0	2	1	2,21599	40,682	4	59	2	-2	4	1,44000	64,678	1
26	1	-1	3	2,16699	41,645	3	60	-2	4	0	1,43439	64,962	5
27	2	0	1	2,13962	42,203	3	61	1	-1	5	1,41080	66,186	4
28	-2	1	3	2,11618	42,693	20	62	-2	4	1	1,39680	66,936	4
29	0	1	3	2,09700	43,103	20	63	-4	3	1	1,38640	67,506	3
30	2	-1	2	2,06550	43,794	2	64	0	1	5	1,37830	67,956	2
31	-2	0	3	2,03422	44,503	3	65	1	-4	2	1,34009	70,173	3
32	1	0	3	2,02429	44,733	10	66	2	0	4	1,32640	71,006	3
33	1	1	2	2,01188	45,024	10	67	-1	0	6	1,30789	72,167	3
34	2	-2	2	1,99181	45,503	5							

Titre : Structure et réactivité des ferrites de calcium industriels (brownmillerite) et de leurs hydrates, vis-à-vis des solutions aqueuses sulfatées

Mots clés : Structure, brownmillerite, solution solide, solutions sulfatées

Résumé : La résistance des ciments aux sulfates est restée un problème important depuis le début de leur histoire. Les sulfates sont à l'origine de gonflements qui provoquent la fissuration du matériau. Leur présence dans les environnements marins ou sols gypseux pose donc des problèmes vis-à-vis de la durabilité du ciment Portland. Le ciment Portland, contient essentiellement deux silicates de calcium, et deux aluminates de calcium, l'aluminate tricalcique et le ferrite. Le rôle de l'aluminate tricalcique dans la baisse de résistance aux sulfates est connu, cependant celui du ferrite qui n'a pas été étudié semble déterminant. C'est pourquoi nous avons travaillé sur la réactivité en milieu sulfatique du ferrite de synthèse et industriel.

Néanmoins, la complexité du ciment ne permet pas de travailler directement sur ce dernier. Nous sommes parvenus à mettre au point une méthode de double extraction pour l'étudier.

Le ferrite fut étudié par diffraction des rayons X, spectroscopie Mössbauer, spectroscopie de fluorescence X et microsonde de Castaing. La réactivité du ferrite fut aussi étudiée dans différents milieux réactionnels par spectroscopie d'émission atomique et conductimétrie. Les résultats montrent que la réactivité du ferrite dépend très fortement du rapport molaire Al/Fe mais aussi du milieu réactionnel. Différentes valeurs pivots ont pu être trouvées en fonction du milieu. On arrive à mesurer très finement la réactivité, même pour des ferrites très proches chimiquement.

Il s'avère à travers ce travail que le ferrite ne peut plus être négligé pour les études de durabilité.

Title: Structure and reactivity of industrial calcium ferrites (brownmillerite) and their hydrates concerning aqueous sulfated solutions

Keywords: Structure, brownmillerite, solid solution, sulfated solution

Abstract: Resistance of cements against sulfate attacks is a very important issue since the beginning of the history of cements. Sulfates are responsible of the swelling and breaking of concrete. Their presence in many environments, such as sea water and gypsum-rich soil, is a problem for the durability of Portland cement. Portland cement is composed of two calcium silicates, and two calcium aluminates, tricalcium aluminate and calcium ferrite. Studies have shown the important role of tricalcium aluminate in the lowering of cement resistance in sulfated environments, however, the role of ferrite is not well known and appears now to be important. That is why we worked on the reactivity in sulfated medium of synthetic and industrial ferrite.

However, the complexity of cement renders the study of industrial material very difficult. We have developed a double extraction method in order to extract the industrial ferrite. Ferrite was systematically studied by powder X-ray diffraction, electron microprobe, X-ray fluorescence spectroscopy and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. Results show a strong dependence of ferrite reactivity either on the Al/Fe ratio and the environment. Several threshold values can be found depending on the solution. Dissolution speeds in very diluted solutions made it possible to predict the reactivity of ferrite and to distinguish very close Al/Fe ratios. It appears through this work that ferrite can no longer be ignored for its role in the sulfated attack.