

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVER
LABORATOIRE CEMHTI CNRS UPR 3079

THÈSE présentée par :

Rym SASSI

soutenue le : 25 Novembre 2024

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Caractérisation structurale par RMN solide
du ^{27}Al et ^{29}Si des phases aluminates et
silicates formées lors de l'hydratation d'un
mélange ternaire de liants à prise rapide**

THÈSE dirigée par :
M. Franck FAYON

Directeur de recherche, CEMHTI CNRS Orléans

RAPPORTEURS :

M. Gwenn LE SAOUT

Professeur des universités, Université de Montpellier

M. Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE

Professeur des universités, ESPCI Paris

JURY :

Mme Nadia PELLERIN

Présidente du jury, Maître de conférences,
Université d'Orléans

M. Mohend CHAOUCHE

Directeur de recherche, CNRS Gif sur Yvette

M. Gwenn LE SAOUT

Professeur des universités, Université de Montpellier

M. Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE

Professeur des universités, ESPCI Paris

Mme Fabienne MEDUCIN

Maître de conférences, Université d'Orléans

M. Jérôme SOUDIER

Directeur des projets stratégiques, Sika

M. Franck FAYON

Directeur de recherche, CEMHTI CNRS Orléans

Mme Valérie MONTUILLOUT

Co-encadrante de thèse, Chargée de recherche,
CEMHTI CNRS Orléans

Remerciements

Cette thèse CIFRE a été réalisée grâce à la collaboration entre le laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation du CNRS d'Orléans et le centre d'innovation de la société Parexgroup. A ce titre, mes premiers remerciements s'adressent à Madame Catherine Bessada, directrice du laboratoire conditions extrêmes et matériaux : haute température et irradiation (CEMHTI-CNRS URP 3079), ainsi qu'à Madame Evelyne Prat, ancienne responsable de la technologie cimentaire et Madame Marie Aulagnier, directrice du centre d'innovation Parexgroup S.A. pour m'avoir bien accueillie au sein de leurs établissements.

Je ne peux pas commencer à écrire ces lignes en remerciant quelqu'un d'autre que mon encadrante de thèse au sein du laboratoire CEMHTI-CNRS, Valérie Montouillout, pour m'avoir guidée avec attention et grande gentillesse pendant ma thèse. Je ne peux vous remercier suffisamment pour votre soutien, votre écoute et votre encouragement qui ont largement contribué à la réussite de cette thèse. J'espère avoir été à la hauteur de vos attentes, et je vous remercie sincèrement de m'avoir transmis une part de votre savoir.

Mes remerciements les plus sincères vont à Franck Fayon pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse sous son encadrement et son soutien. Merci pour votre bonne humeur, pour les discussions riches et variées et surtout pour vos remarques et propositions qui ont enrichi ce travail de recherche sur tous les niveaux.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon encadrant au sein du centre d'innovation Parexgroup CIP, Guillaume Le Saint qui est resté, malgré un emploi du temps chargé, disponible dès que nécessaire. Merci pour les discussions fructueuses et des suggestions constructives. Ses conseils et critiques ont été une grande stimulation.

Je tiens à remercier M. Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE et M. Gwenn LE SAOUT d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Merci pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail de recherche ainsi que pour les rapports rajoutant une valeur supplémentaire à cette thèse. Je remercie également les membres de jury : Mme Nadia Pellerin, M. Mohend Chaouche, M. Jérôme Soudier et Mme Fabienne Méducin d'avoir accepté de juger mon travail de recherche.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes avec qui j'ai collaboré durant ces trois ans de thèse. Merci à Stéphane Gaboreau chercheur chez BRGM Orléans pour les analyses par microsonde de castaing et les discussions sur ces expériences et à Uwe Schaeffer responsable du laboratoire de science des surfaces et des matériaux chez Sika Technology-Zürich, pour sa collaboration importante

dans mes travaux à travers les analyses MEB. Merci pour le temps que vous avez consacré à l'analyse de mes échantillons et pour votre disponibilité pour interpréter les résultats obtenus.

Je suis reconnaissante à mon ancien collègue de bureau, Erwan Chesneau pour son aide précieuse à la simulation d'une partie des spectres. En outre, je souhaite remercier toute l'équipe RMN pour leurs aides et leur disponibilité. Je remercie particulièrement les ingénieurs de l'équipe : Vincent Sarou-Kanian et Aydar Rakhmatullin.

Je tiens également à remercier Emmanuel Veron, notre expert DRX, d'avoir consacré du temps à la préparation des programmes d'expériences adaptés à mes échantillons ainsi que pour sa gentillesse et sa disponibilité pour discuter autour des résultats obtenus.

Je tiens à remercier tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires les anciens comme les nouveaux pour tous les agréables moments passés avec eux au quotidien. Je remercie particulièrement mon ancienne collègue, et ma très chère amie, Mouna pour son soutien indéfectible.

J'ai été accueillie durant années de ma thèse au sein du CIP Parexgroup, de ce fait je remercie chaleureusement Natalie Berger, qui a été la première personne à m'intégrer dans son équipe ainsi que pour le suivi pendant le début de ma thèse.

Je remercie également M. Jérôme soudier, notre directeur des projets stratégiques ainsi que mes collègues dans l'équipe DSI du CIP : Joris Gouy-Pailler et Alex Ben Harrath. Je remercie également ma collègue et très chère amie, Marion Philippe pour tous les conseils, les aventures et les fous rires qu'on a eu pendant ces années.

J'adresse mes remerciements à toutes les personnes agréables avec qui j'ai travaillé au sein du CIP Parexgroup et particulièrement Salima, Alizée et Nathalie.

Je souhaite remercier évidemment ma famille et en particulier ma grande sœur Imen et ma nièce Amani pour leur soutien inconditionnel tout au long de la thèse malgré les distances.

C'est le cœur rempli de gratitude que je tiens à exprimer ma reconnaissance à mon mari, Wajdi pour son amour, sa patience, ses encouragements constants et son soutien tout au long de ce parcours doctoral. Merci d'être présent pour moi, pour écouter, pour soulager et pour partager les moments de joie. Merci d'avoir toujours cru en moi.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à toute ma belle-famille, et en particulier à mon beau-père et ma belle-mère, pour leur soutien constant et leur présence tout au long de ma thèse.

Et je ne peux finir sans remercier la personne qui occupe une place si particulière dans mon cœur, mon père. Papa, les mots ne suffiront jamais à exprimer ma reconnaissance envers toi. Tu as été et tu

demeures mon pilier infaillible, un refuge sur lequel je peux compter, même lorsque les tempêtes de la vie font rage. Plus qu'un père, tu as été pour moi la mère, le frère et le meilleur ami. Loin des yeux mais jamais loin du cœur.

Merci à tous pour votre soutien sans limite.

Dear Mother,

This one is for you,

I hope you're looking down at me proudly from above...

Table des matières

Liste des figures	X
Liste des tableaux	XX
Résumé.....	XXII
Abstract	XXIV
Abréviations	XXVI
Introduction.....	2
Chapitre I. l'Etat de l'art	8
I. Les liants étudiés et leur chimie d'hydratation.....	9
I.1 Le ciment d'aluminate de calcium.....	9
I.1.1 Composition chimique	9
I.1.2 Réactivité du ciment alumineux	9
I.1.3 Performances mécaniques.....	11
I.2 Le système binaire alumino-sulfaté.....	11
I.2.1 Les sulfates de calcium.....	12
I.2.2 Le mélange CAC- C SH_x	13
I.3 Le système binaire alumino-silicaté.....	14
I.3.1 Le ciment Portland.....	15
I.3.2 Hydratation du ciment Portland	16
I.3.3 le Mélange CAC-OPC :	20
I.4 Le système ternaire : aluminium-silicium-sulfate	20
I.4.1 Les systèmes ternaires CAC-sulfate-Calcite.....	21
I.4.2 Les systèmes ternaires CAC-sulfate-Laitier	21
I.4.3 Le système d'étude : CAC – OPC – Sulfate de calcium.....	22
I.5 Les modificateurs de prise inorganiques	24
I.5.1 Carbonate de lithium : Li_2CO_3	24
I.5.2 Carbonate et Bicarbonate de sodium : Na_2CO_3 et NaHCO_3	25
I.5.3 Citrates trisodique	25
II. Structures des phases anhydres et hydratées	27
II.1 Structure des phases anhydres	27
II.1.1 Les phases anhydres du ciment Portland blanc.....	27
II.1.2 Les phases anhydres du ciment alumineux.....	29
II.2 Structure des phases hydratées	31
II.2.1 Les C-S-H et C-A-S-H	31
II.2.2 L'Ettringite	32

II.2.3	Les phases AFm.....	33
II.2.4	La Stratlingite	34
III.	Méthodes de caractérisation macrostructurales	34
III.1	Mesure de la résistance à la compression et à la flexion	35
III.2	Mesures ultrasonores	36
III.3	Mesure des variations dimensionnelles	36
III.4	Microcalorimétrie isotherme	38
IV.	Méthodes de caractérisation microstructurale	39
IV.1	La microscopie électronique à balayage couplée à la microsonde électronique de Castaing	39
IV.2	La diffraction des rayons X	40
IV.3	La résonance magnétique nucléaire.....	42
IV.3.1	RMN de ^{29}Si dans les matériaux cimentaires.....	45
IV.3.2	RMN de ^{27}Al dans les matériaux cimentaires	49
V.	Conclusion.....	56
Chapitre II. Caractérisation des phases anhydres du mélange ternaire de liants		60
I.	Analyse minéralogique du mélange anhydre	61
II.	Analyse par microsonde électronique.....	62
III.	Caractérisation du T1 anhydre par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si	66
III.1	Etude du ciment Portland blanc par RMN du ^{27}Al et ^{29}Si	67
III.1.1	Caractérisation des phases silicates anhydres du ciment Portland blanc.....	67
III.1.2	Caractérisation des phases aluminates anhydres du ciment Portland blanc	69
III.2	Etude du ciment alumineux par RMN ^{27}Al	73
III.3	Etude du mélange ternaire anhydre par RMN du ^{27}Al et ^{29}Si	76
IV.	Conclusion.....	78
Chapitre III. Etude du mélange ternaire de liants.....		82
I.	Optimisation du protocole d'arrêt de la réaction d'hydratation	84
I.1	Stoppage par échange de solvant suivi d'un séchage dans une étuve	85
I.2	Stoppage par mise dans un dessiccateur sous vide statique	87
I.3	Stoppage par échange de solvant suivi d'une extraction sous vide dynamique.....	88
I.4	Optimisation du temps d'immersion dans l'acétone pour le stoppage	88
II.	Suivi de l'hydratation du système ternaire de liants T1	91
II.1	Identification des phases cristallines par DRX.....	91
II.2	Observation par microscopie électronique à balayage	95
II.3	Localisation et identification des phases hydratées par EPMA.....	97
II.4	Analyse des phases hydrates par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si	106

II.4.1	Caractérisation des phases hydratées par RMN de l'aluminium.....	106
II.4.1.1	Caractérisation des phases aluminates par RMN MQ-MAS	109
II.4.1.2	Caractérisation des phases aluminates par RMN $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al CP-MAS	111
II.4.2	Identification des phases hydratées par RMN du silicium	114
II.4.2.1	Caractérisation des phases silicates par RMN CP-MAS $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si	115
III.	Etude cinétique par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si	116
III.1	Protocole de simulation.....	116
III.2	Suivi de l'évolution de l'aluminium et du silicium dans les hydrates aluminosilicates ...	122
III.3	Description de la cinétique	125
IV.	Corrélations entre la cinétique réactionnelle et la macrostructure du système ternaire...	133
IV.1	Mesure de flux de chaleur par microcalorimétrie.....	133
IV.2	Suivi de la prise par ultrasons.....	136
IV.3	Suivi des variations dimensionnelles	137
IV.4	Mesures des performances mécaniques	139
V.	Bilan de l'étude du système ternaire	141
Chapitre IV. Etude de l'impact des adjuvants sur le mélange ternaire de liants.....		146
I.	Effet du carbonate de lithium.....	148
I.1	Etude de l'impact de carbonate de lithium sur les phases hydratées	148
I.1.1	Etude par diffraction des rayons X.....	148
I.1.2	Etude Microscopique	150
I.1.3	Etude par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si	151
I.2	Etude cinétique par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si de l'impact d'ajout de carbonate de lithium 153	
I.3	Etude de l'impact du carbonate de lithium sur la macrostructure	156
I.3.1	Les effets sur le système à jeune âge (2h-3jours).....	156
I.3.2	Les effets sur le système durci (2h-28jours).....	159
I.4	Bilan d'étude de l'impact du carbonate de lithium	162
II.	Etude de l'impact des modificateurs sur l'hydratation du système ternaire sur la réactivité initiale.....	163
II.1	Les impacts chimiques et structuraux	164
II.1.1	Etude par diffraction des rayons X.....	164
II.1.2	Etude par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si	165
II.2	Les impacts cinétiques	169
II.3	Les impacts sur la macrostructure.....	173
II.3.1	Suivi du flux de chaleur d'hydratation	173
II.3.2	Suivi de la prise par ultrasons	174

II.4	Bilan de l'étude de l'impact des adjuvants sur la réactivité initiale	177
III.	Etude de l'impact des modificateurs sur l'hydratation du système durci	178
I.6	Les impacts chimiques et structuraux	178
III.1.1	Etude par diffraction des rayons X.....	178
III.1.2	Etude Microscopique	181
III.1.3	Etude par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si	188
I.7	Les impacts cinétiques	192
I.8	Les impacts sur la macrostructure.....	196
I.9	Bilan de l'étude de l'impact des adjuvants sur l'hydratation du système durci	203
Chapitre V. Conclusion.....		210
Références bibliographiques.....		216
Annexes.....		1

Liste des figures

Figure 1 : Diagrammes des phases stables des systèmes Ca-Al-SO ₄ -H ₂ O à 25°C. Les axes sont gradués en racine 5ème de la concentration ¹⁵	13
Figure 2 : Représentation schématique du ciment Portland anhydre (a) et hydraté pendant 10 minutes (b), 10 heures (c), 18 heures (d), 1 à 3 jours et 2 semaines (f). Illustrée par M. Bishop (2001) ³⁴	19
Figure 3 : des performances observées pour les différents mélanges ternaires CAC-C\$Hx-OPC testés ³⁹	22
Figure 4 : Représentation schématique de l'hydratation du ciment en présence du citrate trisodique. (a) l'absorption du citrate tri-sodique à la surface C ₃ A, la libération de Ca ²⁺ et aluminium en solution et la réaction de Ca ²⁺ avec le citrate tri-sodique à la surface de C ₃ A pour former du tartrate de calcium. (b) Les phases d'aluminate sont en fusion avec les phases silicates (C ₃ S) dans le ciment Portland. Le citrate tri-sodique s'adsorbe sur les surfaces en aluminium et réagit avec les ions calcium du gypse pour déposer une couche épaisse de tartrate de calcium sur le grain du ciment ⁸²	26
Figure 5 : Maille élémentaire représentative de la structure moyenne de l'alite ⁸⁷ . Les sphères vertes, rouge et gris représentent respectivement le calcium, l'oxygène et le silicium. Les tétraèdres SiO ₄ sont indiqués en gris.	28
Figure 6 : Maille élémentaire de la structure de la β-bélite. Les sphères vertes, rouge et gris représentent les atomes de Ca, O et Si et les tétraèdres SiO ₄ sont indiqués en gris. ⁹²	28
Figure 7 : Vue suivant la direction [111] de la maille élémentaire de la structure de C ₃ A. Les sphères vertes, rouge et bleu représentent respectivement les atomes de Ca, O et Al et les tétraèdres AlO ₄ sont indiqués en bleu. ⁹³	29
Figure 8 : Vue suivant l'axe b de la maille élémentaire de la structure de CA. ⁹⁴ Les sphères vertes, rouge et bleu représentent respectivement les atomes de Ca, O et Al et les tétraèdres AlO ₄ sont indiqués en bleu.	30
Figure 9 : Vue suivant l'axe c de la maille élémentaire de la structure de CA ₂ ⁹⁵ . Les sphères vertes, rouge et bleu représentent respectivement les atomes de Ca, O et Al et les tétraèdres AlO ₄ sont indiqués en bleu.	30
Figure 10 : Représentation schématique de nanostructure de chaînes finies non réticulées des C-S-H comme analogues structuraux de la tobermorite à double chaîne 11 Å ⁹⁸ et 14 Å tobermorite ⁹⁹ respectivement.....	31
Figure 11 : Schéma représentant la structure en couches des C-A-S-H. Les atomes de calcium sont représentés sous forme de cercles gris. Les cercles vides peuvent correspondre à l'eau ou à des alcalins. Les tétraèdres SiO ₄ sont représentés en gris clair et sont étiquetés en fonction de leur connectivité et de leur position. Les tétraèdres AlO ₄ sont représentés en gris foncé. ¹⁰⁶	32
Figure 12 : Vue suivant l'axe b de la structure de l'Ettringite. ¹⁰⁷	33
Figure 13 : Projection de la structure du monosulfoaluminate suivant la direction [010] : Dans la couche principale : en vert les polyèdres octaédriques de Al, en gris les polyèdres de Ca et en rouge les atomes d'oxygène. Dans l'interfeuillet : en jaune les atomes de soufre et en rouge l'oxygène des molécules d'eau ¹⁰⁸	34
Figure 14 : Représentation de la structure de la Stratlingite. Dans la couche octaédrique, les atomes d'aluminium, de calcium et d'oxygène sont jaunes, bleus et rouges. Dans la double couche tétraédrique, les atomes de silicium et d'aluminium sont représentés en vert et les molécules d'eau en bleu foncé. ¹¹¹	34
Figure 15 : montage de mesure de compression ¹¹³	35
Figure 16 : montage de mesure de flexion en 4 points à gauche et en 3 points à droite ¹¹³	36

Figure 17 : Les différents types de retrait ¹¹⁸	37
Figure 18 : Flux thermique dégagé par le ciment Portland lors de son hydratation ¹⁰⁸	38
Figure 19 : diagramme ternaire de densité de pixels en fonction du Ca, Si et Al et carte minéralogique du ciment Portland ¹²²	40
Figure 20 : diffractogramme du ciment Portland anhydre ¹²⁹	41
Figure 21 : Diffractogramme du ciment Portland hydraté pendant trois jours avec un rapport eau/ciment de 0.36 en noir et sa simulation en rouge qui se dissocie en alite, bélite, Portlandite, Ettringite et phases amorphes ¹³¹	41
Figure 22 : Diffractogrammes du ciment d'aluminat de calcium hydraté entre 1 et 15 jours avec un ratio eau/ciment égal à 0.3 ¹³²	42
Figure 23 : (a-b) Gammes de déplacement chimique de ²⁹ Si et (c) de ²⁷ Al pour les différents types d'environnements locaux du silicium et de l'aluminium rencontrés dans les silicates et aluminosilicates. Adapté d'après Walkley ²⁴	45
Figure 24. (a) Spectre de RMN ²⁹ Si MAS (9,4 T, $\nu_R = 13,0$ kHz) de ciments Portland avec des teneurs variables en alite et bélite ¹⁴⁷ . (b) Décomposition du spectre MAS ²⁹ Si d'un ciment Portland avec les contributions individuelles d'alite (MI et MIII) et de bélite ¹⁴⁷	46
Figure 25 : Spectre RMN MAS ²⁹ Si d'un C-S-H synthétique avec un rapport Ca/Si = 0.8 et sa simulation. Les différents types d'environnement associés aux différents pics mis en évidence sont représentés schématiquement ¹⁴⁹	47
Figure 26 : Spectre RMN MAS ²⁹ Si de C-A-S-H synthétiques avec un rapport Ca/(Si+Al) = 0.7 et des rapports Al/Si de 0.19 et 0.12 et leurs modélisations. Les pics associés aux différents environnements de Si mis en évidence sont indiqués en dessous ¹⁵¹	47
Figure 27 : Spectres RMN MAS ²⁹ Si de ciment Portland blanc hydraté. (a) Spectre MAS ²⁹ Si enregistré avec un temps de recyclage de 60 s et (b) avec un temps de recyclage de 10 s qui supprime les signaux de C ₃ S et d'une majorité des espèces CSH, produisant des signaux provenant principalement de l'espèce C ₂ S; et (c) le spectre de différence entre (a) et (b). La déconvolution du spectre expérimental est indiquée en (a), sur la base des signaux résolus en (b) et (c) ⁸⁴	48
Figure 28 : Spectres RMN ²⁷ Al MAS (9,4 T, $\nu_R = 18,0$ kHz) de C ₃ A cubique (3CaO,Al ₂ O ₃): (a) résonance de la transition centrale. (b) et (c) simulations pour chacun des deux sites AlO ₄ . * Résonances des transitions satellites ¹⁵⁹	50
Figure 29 : (a) Spectre RMN ²⁷ Al de C ₃ S monoclinique enregistré à 9,4T, $\nu_R = 15,5$ KHz (rotor 4 mm) et (b) zoom sur la transition centrale des unités AlO ₄ (c) Transition centrale observée à 7,1 T ($\nu_R = 8,0$ kHz, rotor de 7 mm) ⁹⁰	50
Figure 30 : Spectres RMN ²⁷ Al MAS (9,4 T) des C ₄ AF synthétiques (a) Ca ₂ Al _{1.33} Fe _{0.67} O ₅ , (b) Ca ₂ AlFeO ₅ et (c) Ca ₂ Al _{0.93} Fe _{1.07} O ₅ acquis en utilisant 18000 et 76000 scans, $\nu_R = 11.6$ kHz, 17.5 KHz et 11.5 KHz respectivement. L'astérisque et les carrés en (a) indiquent la transition centrale et des bandes de rotation pour le site Al _{VI} ¹⁴⁴	51
Figure 31 : Spectres RMN ²⁷ Al MAS de la transition centrale pour le ciment Portland blanc hydraté pendant 12 semaines enregistrés à (a) 7,05 T ($\nu_R = 13,0$ kHz), (b) 14,09 T ($\nu_R = 13,0$ kHz) et (c) 21,15 T ($\nu_R = 9,5$ kHz). Les bandes de rotation sont indiquées par *. Les résonances de la transition centrale de l'Ettringite, du monosulfoaluminate et de l'AH ₃ sont indiquées par E, M et T ¹⁰²	51
Figure 32 : (a) Spectre RMN ²⁷ Al MQ-MAS (23,3 T, $\nu_R = 15$ kHz, température de l'échantillon 5°C) de l'Ettringite montrant deux sites Al ^{VI} distincts, (b) et (c) Spectres RMN ²⁷ Al MAS des transitions centrale et satellite pour l'Ettringite obtenus à 14,1 T (b) et 22,3 T (c) $\nu_R = 12,0$ kHz. Zoom sur la transition centrale (à gauche) et une bande de rotation des transitions satellites (à droite) ¹⁶²	52
Figure 33 : Spectre RMN MAS ²⁷ Al du CA ₂ enregistré à 18,8 T, avec sa simulation montrant les deux sites Al distincts. Les astérisques montrent les bandes de rotation ¹⁶⁵	53

Figure 34 : Spectres RMN MAS ^{27}Al du CA (a) et du mélange CA+CA ₂ (b) anhydres et hydratés à 50°C entre 1 heure et 8 jours ¹⁶⁶	53
Figure 35 : Image BSE et cartes des éléments : Ca, Al, Si, S, Mg, Na, Fe et K du système ternaire « T-1 » anhydre	63
Figure 36 : Fréquence de pixels en fonction de la somme des pourcentages massiques des oxydes ..	64
Figure 37 : Diagramme ternaire en fonction des pixels de la surface analysée du système ternaire T1 anhydre en fonction des éléments Ca-Si/S-Al	65
Figure 38: Exemple de répartition des pourcentages massiques d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de calcium dans l'aluminate de calcium CA	65
Figure 39 : Image BSE de la surface analysée (en noir et blanc) et sa carte minéralogique montrant la répartition spatiale des phases du mélange T1 anhydre	66
Figure 40 : Spectre RMN MAS ^{29}Si du ciment Portland blanc anhydre ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 10kHz).	68
Figure 41 : Spectre RMN MAS ^{29}Si du ciment Portland anhydre ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 10kHz) et sa déconvolution avec les contributions de C ₃ S et C ₂ S	69
Figure 42 : Spectre RMN MAS ^{27}Al du ciment Portland blanc anhydre ($B_0=20\text{T}$, rot. 30kHz).....	70
Figure 43 : Spectres RMN MQ-MAS de l'aluminium-27 du ciment Portland blanc anhydre ($B_0=20\text{T}$, rot. 30kHz)	71
Figure 44 : Spectre RMN MAS ^{27}Al de l'OPC et sa déconvolution avec les contributions de C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A et des bandes de rotation de la transition satellite (ssb).....	72
Figure 45 : Spectre RMN MAS ^{27}Al du ciment alumineux anhydre ($B_0=20\text{T}$, rot. 30kHz).	73
Figure 46 : Spectre RMN MQ-MAS de l'aluminium-27 du ciment alumineux anhydre ($B_0=20\text{T}$, rot. 30kHz)	74
Figure 47 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des phases aluminates (a) CA et (b) CA ₂ pures ($B_0=20\text{T}$, rot. 30kHz).	75
Figure 48 : Spectre RMN MAS du CAC et sa déconvolution qui se dissocie en CA, CA ₂ , Al _{VI} (début d'hydratation) et bandes de rotation de la transition satellite (ssb).....	75
Figure 49 : Spectres RMN MAS ^{29}Si et ^{27}Al du mélange ternaire anhydre T ₁ (^{27}Al : $B_0=20\text{T}$, rot. 30kHz et ^{29}Si : $B_0=9,4\text{T}$, rot. 10kHz).	76
Figure 50 : Spectre RMN MAS ^{29}Si du système T1 anhydre ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 10kHz) et sa déconvolution avec les contributions de C ₃ S et C ₂ S.....	77
Figure 51 : Spectre RMN MAS ^{27}Al du système T1 anhydre et sa déconvolution avec les contributions de CA, CA ₂ , Al _{VI} des phases hydratées et des bandes de rotation de la transition satellite (ssb)	77
Figure 52 : Les étapes de stoppage : broyage, immersion dans l'acétone, filtration sous vide dans un entonnoir Büchner.....	85
Figure 53 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant le mélange ternaire anhydre puis l'évolution d'un échantillon hydraté 2 heures arrêté par séchage à 60°C entre 5 minutes et 2h30 min après la fin du stoppage ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz).....	86
Figure 54 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant l'évolution d'un échantillon hydraté 2 heures arrêté par mise dans un dessiccateur sous vide statique (24h) entre 5 minutes et 24h après la fin du stoppage ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz)	87
Figure 55 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant l'évolution d'un échantillon hydraté 2 heures arrêté par mise dans le SAS sous vide dynamique, entre 5 minutes et 24 heures après la fin du stoppage ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz)	88
Figure 56 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant les échantillons hydratés 2 heures arrêtés par mise dans l'acétone 15min, 5min et une minute puis dans le SAS sous vide dynamique 15 minutes ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz)	89

Figure 57 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant l'évolution entre 5 minutes et 24 heures après la fin du stoppage des échantillons hydratés 4h30 arrêtés par mise dans l'acétone pendant 1min et 5 min puis dans le SAS sous vide dynamique ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz)	90
Figure 58 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant l'évolution d'un échantillon hydraté 4h30min arrêté par mise dans l'acétone pendant 15 min puis le SAS sous vide dynamique, entre 5 minutes et 24 heures après la fin du stoppage ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz)	91
Figure 59 : Analyse par DRX des échantillons hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, $\S$: AFm-1, #: AFm-2, x: gypse, C $\S$: anhydrite, CA: aluminate de calcium, CA $_2$: dialuminate de calcium, C $_2$ S: belite, C $_3$ S: alite)	92
Figure 60 : Image MEB des surfaces de fracture des échantillons T1 hydratés 3 et 14 jours.	96
Figure 61 : Image MEB des surfaces de fracture de l'échantillon T1 hydraté 14 jours avec deux grossissements.	97
Figure 62 : Image BSE cartes et cartes des éléments : Ca, Al, Si, S, Mg, Na, Fe et K du système ternaire hydraté 14 jours.....	99
Figure 63 : Projection des pixels cartographiés pour le mélange anhydre (A) et pour la pâte de ciment hydratée à 14 jours (B) dans le système Si-Ca-AlFeMg. Superposition des compositions théoriques des phases anhydres et hydratées	100
Figure 64 : Histogramme de fréquence de pixels en fonction des pourcentages massiques des oxydes et projection des pixels dans le digramme ternaire Ca – Si – Al /Fe/Mg dont la somme des oxydes est supérieure à 75% en masse. Les cartes montrent la segmentation de la macroporosité et des pixels avec une somme d'oxydes supérieure à 75% en masse (en rouge). Projection des pixels sélectionnés (Masse > 75%) et segmentation pas à pas pour identifier les différentes phases dont les pixels ont une somme supérieure à 75%.	101
Figure 65 : Digramme ternaire en fonction des éléments Ca – Si – Al /Fe/Mg et la superposition des pixels restant de la segmentation des phases anhydres (l'étape précédente).....	102
Figure 66 : Pixels relatifs aux hydrates projetés dans 2 diagrammes ternaires (Si-Ca-AlFeMg et SiS-Ca-AlFeMg) pour discriminer les clusters.....	102
Figure 67 : Méthodologie de segmentation par discrimination de sous ensemble de pixels en utilisant des filtres sur la concentration des pixels en aluminium, silicium et soufre. Chaque ternaire correspond à la segmentation d'un cluster de pixel dont la couleur correspond à la légende de la Figure 68.....	103
Figure 68 : Image BSE de la zone cartographiée et carte minérale de l'échantillon hydraté de 14 jours	103
Figure 69 : Spectres MAS RMN du ^{27}Al montrant l'évolution du système ternaire de liants entre 0 et 28 jours d'hydratation	107
Figure 70 : Spectres MAS RMN du ^{27}Al montrant l'évolution des Al_{VI} dans le système ternaire de liants entre 2 heures et 28 jours d'hydratation	108
Figure 71 : Spectres MAS RMN du ^{27}Al montrant l'évolution des Al_{IV} dans le système ternaire de liants entre 2 heures et 28 jours d'hydratation	109
Figure 72 : Spectre MQ-MAS de l'échantillon Ternaire 1 hydraté 24 heures	110
Figure 73 : Optimisation de temps de contact pour le Ternaire 1 hydraté 3 jours CP-MAS $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al centré sur les Al_{VI} (*:Ettringite, Δ : Stratlingite, $\S$: AFm)	111
Figure 74 : Spectres ^{27}Al MAS et CP-MAS $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al centrés sur les Al_{VI} des échantillons T1 hydratés 4h, 12h, 3j, 10j et 14j (échelle arbitraire)	112
Figure 75 : Spectres ^{27}Al MAS et CP-MAS $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al centrés sur les Al_{IV} des échantillons T1 hydratés 4h, 12h, 3j, 10j et 14j (échelle arbitraire)	113
Figure 76 : Spectres MAS RMN du ^{29}Si montrant l'évolution du système ternaire de liants entre 0 et 28 jours d'hydratation	114

Figure 77 : Spectres MAS ^{29}Si et CP-MAS $\{^1\text{H}\}-^{29}\text{Si}$ des échantillons T1 hydratés 24h, 3j, 10j et 28j (échelle arbitraire)	115
Figure 78 : Spectres MAS d'aluminium des échantillons T1-2 heures (a) et T1- 24 heures (b) et leurs simulations	117
Figure 79 : Spectres MAS de silicium des échantillons T1-2 heures (a) et T1- 24 heures (b) et leurs simulations	119
Figure 80 : Représentation schématique des chaînes aluminosilicates dans la structure des C-A-S-H ¹⁵¹	119
Figure 81 : Spectres MAS d'aluminium et de silicium de l'échantillon T1-28 jours et leurs simulations	122
Figure 82 : Evolution des pourcentages d'aluminium ($\pm 2\%$) dans la Stratlingite (pic d'aluminium tétraédrique et pic d'aluminium octaédrique) et les C-A-S-H.....	123
Figure 83 : Evolution des pourcentages de silicium ($\pm 3\%$) dans la Stratlingite et les C-A-S-H	123
Figure 84 : Evolution du rapport $\text{Al}_{(\text{IV})}/\text{Si}$ dans les phases hydrates aluminosilicates hydratées.....	124
Figure 85 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases anhydres ($\pm 2\%$) entre 0 et 28 jours	126
Figure 86 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases hydratées ($\pm 2\%$) entre 0 et 28 jours	127
Figure 87 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 3\%$) entre 0 et 28 jours	127
Figure 88 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 3\%$) entre 0 et 28 jours	128
Figure 89 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 2\%$) entre 0 et 12 heures.....	128
Figure 90 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 3\%$) entre 0 et 12 heures.....	129
Figure 91 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 2\%$) entre 12 et 72 heures.....	130
Figure 92 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 3\%$) entre 12 et 72 heures.....	130
Figure 93 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 2\%$) entre 3 et 14 jours.....	131
Figure 94 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 3\%$) entre 3 et 14 jours	131
Figure 95 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 2\%$) entre 10 et 28 jours.....	132
Figure 96 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 3\%$) entre 10 et 28 jours.....	132
Figure 97 : Evolution des pourcentages (a) d'aluminium ($\pm 2\%$) et (b) de silicium ($\pm 3\%$) dans les phases anhydres et hydratées pendant les 72 premières heures d'hydratation	134
Figure 98 : Flux de chaleur en fonction du temps d'hydratation	135
Figure 99 : Evolution de la vitesse longitudinale en fonction du temps d'hydratation	136
Figure 100 : Evolution des pourcentages (a) d'aluminium ($\pm 2\%$) et (b) de silicium ($\pm 3\%$) dans les phases anhydres et hydratées entre 24h et 28 jours d'hydratation	138
Figure 101 : Variations directionnelles en fonction du temps d'hydratation	138
Figure 102 : Module de flexion du système T1 avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	140

Figure 103 : Module de compression du système T1 avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	140
Figure 104 : Analyse par DRX des échantillons T1 et T1-Li hydratés deux heures, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (*: Ettringite, §: AFm-1, #: AFm-2, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA ₂ : dialuminat de calcium, C ₂ S: belite, C ₃ S: alite).....	149
Figure 105 : Analyse par DRX des échantillons T1 et T1-Li hydratés 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ: Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm-1, #: AFm-2, ×: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA ₂ : dialuminat de calcium, C ₂ S: belite, C ₃ S: alite)	150
Figure 106 : Image MEB des surfaces de fracture des échantillons T1 et T1-Li hydratés 14 jours.....	151
Figure 107 : Spectres MAS RMN du ²⁷ Al comparant l'évolution des systèmes T1 et T1-Li entre 2 heures et 28 jours d'hydratation	151
Figure 108 : Spectres MAS RMN du ²⁹ Si comparant l'évolution des systèmes T1 et T1-Li entre 2 heures et 28 jours d'hydratation	152
Figure 109 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 28 jours pour les systèmes T1 et T1 -Li	155
Figure 110 : Impact d'ajout de carbonate de lithium au système ternaire de liants sur le flux de chaleur produit par le mélange en cours d'hydratation	157
Figure 111 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN pendant les 72 premières heures d'hydratation pour les systèmes T1 et T1 -Li ...	157
Figure 112 : Impact d'ajout de carbonate de lithium au système ternaire de liants sur l'évolution de la vitesse longitudinale pendant les premières heures d'hydratation	158
Figure 113 : Variations dimensionnelles en mm/m dans les systèmes T1 et T1-Li en fonction du temps d'hydratation.....	159
Figure 114 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 28 jours pour les systèmes T1 et T1 -Li	160
Figure 115 : Module de flexion des systèmes T1 et T1-Li avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	161
Figure 116 : Module de compression des systèmes T1 et T1-Li avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation	161
Figure 117 : Analyse par DRX des échantillons T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés deux heures, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (*: Ettringite, §: AFm-1, #: AFm-2, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA ₂ : dialuminat de calcium, C ₂ S: belite, C ₃ S: alite)	164
Figure 118 : Spectres MAS RMN du ²⁷ Al comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés deux heures	166
Figure 119 : Spectres MAS RMN du ²⁹ Si comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés deux heures	167
Figure 120 : Spectres MAS RMN du ²⁷ Al comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 12 heures	168
Figure 121 : Spectres MAS RMN du ²⁹ Si comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 12 heures	169
Figure 122 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 12 heures pour les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic	171
Figure 123 : Impact de l'ajout d'adjuvants sur le flux de chaleur d'hydratation du mélange ternaire	173
Figure 124 : Impact de l'ajout des adjuvants sur l'évolution de la vitesse longitudinale pendant les premières heures d'hydratation du mélange ternaire	175

Figure 125 : Analyse par DRX des échantillons T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 3 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (*: Ettringite, §: AFm-1, #: AFm-2, Δ: Stratlingite, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA ₂ : dialuminat de calcium, C ₂ S: belite, C ₃ S: alite)	179
Figure 126 : Analyse par DRX des échantillons T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (*: Ettringite, §: AFm-1, #: AFm-2, Δ: Stratlingite, × : gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA ₂ : dialuminat de calcium, C ₂ S: belite, C ₃ S: alite)	180
Figure 127 : Image MEB des surfaces de fracture des échantillons T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 14 jours ^{39,201}	182
Figure 128 : Image électronique « BSE » et les cartes des éléments : Ca, Al, Si, S, Mg, Na, K et Fe du système T1-Li-Cit-Bic hydraté 28 jours	183
Figure 129 : Projection de l'ensemble des pixels de la zone de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic hydraté 28 jours dans le domaine chimique Si-Ca-AlFeMg (gauche). Superposition de composition chimique théorique de phases cimentaires	184
Figure 130 : Projection ternaire de l'ensemble des pixels de la cartographie dans le domaine Si-Ca-AlFeMg et SiS-Ca-AlFeMg. Etape de segmentation des phases anhydres (somme > 75Wt%) résiduelles de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic hydraté 28 jours	185
Figure 131 : Méthodologie de segmentation par sélection de polygones délimitant les pixels sélectionnés pour chaque phase rétro-projetée sur la carte minéralogique (a). Puis segmentation en fonction des pourcentages d'oxydes d'aluminium et de silicium (exemples 1, 2 et 3) puis des pixels résiduels.	186
Figure 132 : Image BSE de la zone cartographiée et carte minérale de l'échantillon hydraté T1-Li-Cit-Bic hydraté 28 jours	186
Figure 133 : Spectres MAS RMN du ²⁷ Al comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 3 jours	189
Figure 134 : Spectres MAS RMN du ²⁹ Si comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 3 jours	189
Figure 135 : Spectres MAS RMN du ²⁷ Al comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 28 jours	190
Figure 136 : Spectres MAS RMN du ²⁹ Si comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 28 jours	191
Figure 137 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 24 heures et 28 jours pour les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic	193
Figure 138 : Variations dimensionnelles en mm/m dans les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic en fonction du temps d'hydratation	197
Figure 139 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 24 heures et 28 jours pour les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic	198
Figure 140 : Module de flexion des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit et T1-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	200
Figure 141 : Module de compression des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit et T1-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	200
Figure 142 : Module de flexion des systèmes T1, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	201
Figure 143 : Module de compression des systèmes T1, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	202

Figure 144 : Spectre RMN MQ-MAS de l'aluminium-27 de l'échantillon Ternaire 1 hydraté 12 heures.	2
Figure 145 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-2 heures et leurs simulations	3
Figure 146 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-4 heures et leurs simulations	3
Figure 147 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-12 heures et leurs simulations	4
Figure 148 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-24 heures et leurs simulations	4
Figure 149 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-3 jours et leurs simulations	5
Figure 150 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-10 jours et leurs simulations	5
Figure 151 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-14 jours et leurs simulations	6
Figure 152 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-28 jours et leurs simulations	6
Figure 153 : Analyse par DRX des échantillons du système T1-Li hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm, #: AFm-2, x: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA ₂ : dialuminat de calcium, C ₂ S: belite, C ₃ S: alite)	7
Figure 154 : Analyse par DRX des échantillons du système T1-Cit hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm, #: AFm-2, x: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA ₂ : dialuminat de calcium, C ₂ S: belite, C ₃ S: alite)	8
Figure 155 : Analyse par DRX des échantillons du système T1-Bic hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm, #: AFm-2, x: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA ₂ : dialuminat de calcium, C ₂ S: belite, C ₃ S: alite)	9
Figure 156 : Analyse par DRX des échantillons du système T1-Li-Cit hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm, #: AFm-2, x: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA ₂ : dialuminat de calcium, C ₂ S: belite, C ₃ S: alite)	10
Figure 157 : Analyse par DRX des échantillons du système T1-Li-Cit-Bic hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm, #: AFm-2, x: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA ₂ : dialuminat de calcium, C ₂ S: belite, C ₃ S: alite)	11
Figure 158 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 2 heures et leurs simulations	12
Figure 159 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 4 heures et leurs simulations	12
Figure 160 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 12 heures et leurs simulations	13
Figure 161 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 24 heures et leurs simulations	13
Figure 162 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 3 jours et leurs simulations	14
Figure 163 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 10 jours et leurs simulations	14

Figure 164 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 14 jours et leurs simulations	15
Figure 165 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 28 jours et leurs simulations	15
Figure 166 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 2 heures et leurs simulations	16
Figure 167 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 4 heures et leurs simulations	16
Figure 168 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 12 heures et leurs simulations	17
Figure 169 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 24 heures et leurs simulations	17
Figure 170 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 3 jours et leurs simulations	18
Figure 171 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 10 jours et leurs simulations	18
Figure 172 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 14 jours et leurs simulations	19
Figure 173 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 28 jours et leurs simulations	19
Figure 174 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 2 heures et leurs simulations	20
Figure 175 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 4 heures et leurs simulations	20
Figure 176 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 12 heures et leurs simulations	21
Figure 177 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 24 heures et leurs simulations	21
Figure 178 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 3 jours et leurs simulations	22
Figure 179 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 10 jours et leurs simulations	22
Figure 180 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 14 jours et leurs simulations	23
Figure 181 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 28 jours et leurs simulations	23
Figure 182 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 2 heures et leurs simulations	24
Figure 183 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 4 heures et leurs simulations	24
Figure 184 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 12 heures et leurs simulations	25
Figure 185 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 24 heures et leurs simulations	25
Figure 186 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 3 jours et leurs simulations	26
Figure 187 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 10 jours et leurs simulations	26

Figure 188 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 14 jours et leurs simulations	27
Figure 189 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 28 jours et leurs simulations	27
Figure 190 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 2 heure et leurs simulations	28
Figure 191 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 4 heure et leurs simulations	28
Figure 192 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 12 heure et leurs simulations	29
Figure 193 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 24 heure et leurs simulations	29
Figure 194 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 3 jours et leurs simulations	30
Figure 195: Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 10 jours et leurs simulations	30
Figure 196: Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 14 jours et leurs simulations	31
Figure 197: Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 28 jours et leurs simulations	31
Figure 198: Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 56 jours et leurs simulations	32

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Composition chimique du ciment d'aluminate de calcium</i> ^{3,5}	9
<i>Tableau 2 : Enthalpies de premières réactions d'hydratation des phases du CAC avec l'eau</i> ⁸	10
Tableau 3 : Nomenclature, formules chimiques, notation cimentaire et proportions approximatives des phases du ciment Portland ordinaire ²⁶	16
Tableau 4 : Enthalpies de premières réactions d'hydratation des phases du ciment Portland avec l'eau en kJ/mol et enthalpies réactionnelles complètes en kJ/kg (* réaction avec le gypse pour former le monosulfoaluminate $C_4A\$H_{12}$, # réaction avec le gypse pour former l'Ettringite, § réaction avec la Portlandite CH pour former l'hydrogrenat C_3AH_8) ⁵	16
Tableau 5 : Composition de différentes phases AFm ¹⁰⁸	33
Tableau 6 : Spin nucléaire I, rapport gyromagnétique γ ($10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$), abondance naturelle (%), moment quadripolaire Q^{137} pour des noyaux de spin $> 1/2$, et fréquence de Larmor (MHz) pour un champ B_0 de 850 MHz ¹³⁶	43
Tableau 7 : Déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}) de ^{27}Al et ^{29}Si et constantes de couplage quadripolaire de ^{27}Al (C_Q) reportés dans la littérature pour les phases anhydrides	54
Tableau 8 : Déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}) de ^{27}Al et ^{29}Si et constantes de couplage quadripolaire de ^{27}Al (C_Q) reportés dans la littérature pour les phases hydratées. Les valeurs marquées par des astérisques correspondent aux déplacements observés sans prendre en compte des effets quadripolaires.....	55
Tableau 9 : Composition minéralogique des liants anhydres déterminée par analyse Rietveld	62
Tableau 10 : Densité, pourcentages volumiques et massiques des phases identifiées par EPMA	66
Tableau 11 : paramètres de raies utilisés pour la déconvolution des spectres RMN de silicium du mélange T1 anhydre où δ_{iso} correspond au déplacement chimique isotrope, FWHM à la largeur à mi-hauteur du pic et % au pourcentage du signal attribué au pic par rapport à la totalité du signal.....	69
Tableau 12 : Paramètres RMN obtenus par la déconvolution du spectre RMN de l'aluminium de l'OPC blanc anhydre où : δ_{iso} est le déplacement chimique isotrope, η_Q est le paramètre d'asymétrie et C_Q est la constante de couplage quadripolaire	72
Tableau 13 : Paramètres RMN extraits de la simulation des tranches du spectre MQ-MAS: δ_{iso} est le déplacement chimique isotrope, C_Q est la constante de couplage quadripolaire et η_Q est le paramètre d'asymétrie.....	74
Tableau 14 : comparaison des pourcentages molaires des phases silicates calculés à partir de l'analyse Rietveld et EPMA avec les pourcentages du silicium dans la phase déterminé par RMN du ^{29}Si	78
Tableau 15 : Formules chimiques des phases anhydres et hydratées identifiées avec le logiciel EVA .	93
Tableau 16 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxydes de chaque phase identifiée sur la carte minéralogique de la Figure 68.	104
Tableau 17 : Phases cimentaires et compositions chimiques théoriques associées exprimées en pourcentage massique théorique (* données issues de la thèse de Cédric Roos (2016) ¹⁸⁴)	105
Tableau 18 : Pourcentages massiques des hydrates calculés obtenus pour une tranche de pixels de la carte minéralogique.....	105
Tableau 19 : les paramètres de simulation utilisés pour décomposer les spectres RMN du ^{27}Al . Les déplacements chimiques et les largeurs à mi-hauteur ont une marge d'erreur de $\pm 0,3$ ppm.	121
Tableau 20 : Les paramètres de simulation utilisés pour décomposer les spectres RMN du ^{29}Si . Les déplacements chimiques et les largeurs à mi-hauteur ont une marge d'erreur de $\pm 0,5$ ppm.	121
Tableau 21 : Pourcentages d'aluminium et du silicium dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 28 jours ^{24,189}	126

Tableau 22 : Composition des systèmes examinés en fonction des liants hydrauliques et des modificateurs de prise.	147
Tableau 23 : Pourcentages d'aluminium et de silicium dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 28 jours pour les systèmes T1 et T1-Li ^{24,189}	153
Tableau 24 : Pourcentages d'aluminium et de silicium dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 12 heures pour les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic ^{24,189}	170
Tableau 25 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxydes de chaque phase identifiée sur la carte minéralogique de la Figure 132	187
Tableau 26 : Phases cimentaires et compositions chimiques théoriques associées exprimées en pourcentage massique théorique (* données issues de la thèse de Cédric Roos (2016) ¹⁸⁴)	188
Tableau 27 : Pourcentages massiques des hydrates calculés obtenus pour une tranche de pixels de la carte minéralogique.....	188
Tableau 28 : Pourcentages d'aluminium et de silicium dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 24 heures et 28 jours pour les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic ainsi qu'à 56 jours d'hydratation pour le système Li-Cit-Bic ^{24,189}	192
Tableau 29 : Comparaison des différences microstructurales touchant le système ternaire en fonction des adjuvants ajoutés : Approche par DRX, MEB et RMN du ²⁷ Al et du ²⁹ Si	204
Tableau 30 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1 avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	33
Tableau 31 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1-Li avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation	33
Tableau 32 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1-Cit avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation	33
Tableau 33 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation	34
Tableau 34 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1-Li-Cit avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation	34
Tableau 35 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1-Li-Cit-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation	34
Tableau 36 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1 avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	35
Tableau 37 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1-Li avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	35
Tableau 38 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1-Cit avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	36
Tableau 39 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	36
Tableau 40 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1-Li-Cit avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	36
Tableau 41 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1-Li-Cit-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation.....	37

Résumé

Le ciment alumineux de calcium (CAC) est souvent utilisé avec des sources de sulfates de calcium pour produire de l'Ettringite. Comme le CAC fournit un important dégagement de chaleur dès les premiers stades de son hydratation, des liants hydrauliques à forte teneur en silicium tels que le ciment Portland ou le laitier de hauts fourneaux sont souvent ajoutés pour réduire cette chaleur générée. Cependant, en raison de la faible alcalinité des suppléments cimentaires (SCMs), la réactivité de ces mélanges peut être limitée. Contrairement aux SCMs, le ciment Portland permet de limiter le dégagement de chaleur pendant les premiers stades de l'hydratation tout en garantissant la réactivité du système aux longues échéances.

Dans le cadre de ce travail de recherche fondamentale, l'hydratation d'un système ternaire de ciment d'aluminate de calcium, ciment Portland et de sulfate de calcium, conçu pour jouer le rôle de base de liants pour une colle à prise rapide, a été suivie dès les premières heures de la réaction, en absence puis en présence d'adjuvants minéraux.

Le début d'hydratation est dominé par la formation rapide des phases aluminates hydratées à partir des phases aluminates anhydres et du sulfate, ce qui permet d'acquérir une résistance mécanique au jeune âge. Ensuite, l'hydratation des phases silicates se déclenche, permettant à la concentration de calcium et silicium d'augmenter, ce qui induit la précipitation des phases silicates hydratées. Ce mécanisme réactionnel devient plus complexe en présence de modificateurs de prise, fréquemment employés lors de la formulation industrielle des mortiers.

Dans la première partie de ce travail, les interactions entre les trois constituants ainsi que l'impact de chacun d'entre eux sur la chimie et la cinétique d'hydratation du système ont été examinés. Afin de caractériser les phases cristallines présentes dans le mélange, la diffraction des rayons X a été utilisée dans un premier temps. Par suite, et pour avoir une vision globale, une étude en ex-situ par résonance magnétique nucléaire du solide assurant l'étude des phases cristallines et amorphes, a été employée, rendant ainsi possible l'étude quantitative du système. Les expériences de polarisation croisée $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al CP-MAS et ^{27}Al MQ-MAS ont été combinées pour distinguer toutes les espèces d'aluminium présentes dans le système avant et pendant le processus d'hydratation. De même, la RMN $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si CP-MAS et la RMN ^{29}Si MAS ont été utilisées pour caractériser les différentes phases silicates dans le mélange pendant la prise. Afin de pouvoir établir la cinétique d'hydratation du système, la RMN MAS de l'aluminium et silicium a été employée pour suivre l'évolution des pourcentages de silicium et d'aluminium dans les phases anhydres (C_3S , C_2S , CA et CA_2) ainsi que dans les principaux hydrates aluminates, silicates et aluminosilicates présents en fonction du temps de l'hydratation. Grâce à une approche de simulation rigoureuse avec des contraintes stœchiométriques des spectres quantitatifs,

il était possible d'établir la cinétique de consommation et de précipitation de l'aluminium et du silicium dans les phases anhydres et hydrates dès les premières heures après le gâchage et jusqu'à 28 jours d'hydratation.

Dans une deuxième partie de ce travail, l'influence de trois adjuvants inorganiques (le carbonate de lithium, le citrate trisodique et le bicarbonate de sodium) ajoutés séparément puis en deux combinaisons, a été examinée par rapport au système ternaire considéré comme référence en suivant la même méthodologie d'étude, dans le but de corrélérer les impacts sur la structure et la cinétique avec les changements des performances mécaniques. Cette étude comparative, principalement par méthode spectroscopique, a montré que les adjuvants en question n'impliquent pas des changements de la nature des phases hydratées précipitantes, mais ils modifient la cinétique de dissolution des phases anhydres et de précipitation des phases hydratées. Une étude complémentaire par microscopie électronique à balayage a permis de corrélérer l'impact de ces ajouts sur les performances mécaniques à des changements de distribution de phases hydratées en fonction du type de modification chimique qui se produisent dans le système.

Mots-clés : Système ternaire, ciment alumineux, ciment portland, adjuvant, RMN du silicium et de l'aluminium, DRX, produit d'hydratation, cinétique d'hydratation.

Abstract

Calcium aluminate cement (CAC) is often used with sources of calcium sulfates to produce ettringite. As CAC generates a significant amount of heat during its early hydration stages, hydraulic binders with high silica content, such as Portland cement or blast furnace slag, are often added to reduce this heat. However, due to the low alkalinity of supplementary cementitious materials (SCMs), the reactivity of these mixtures may be limited. In contrast to SCMs, Portland cement can reduce heat release during the early hydration stages while ensuring long-term system reactivity.

In this fundamental research work, the hydration of a ternary system consisting of calcium aluminate cement, Portland cement, and calcium sulfate, designed as the basis for fast-setting adhesives, was monitored from the initial hours of the reaction, both in the absence and in the presence of mineral admixtures.

The first hours of hydration are dominated by the rapid formation of aluminate hydrated phases from the anhydrous aluminate phases and sulfate, which enables the acquisition of initial mechanical strength. Then, the hydration of the silicate phases begins, increasing calcium and silicon concentrations, and inducing the precipitation of silicate hydrated phases. This reactional mechanism becomes more complex in the presence of setting modifiers, which are frequently used in the formulation of industrial mortars.

In the first part of this work, the interactions between the three constituents, as well as the impact of each of them on the chemistry and the kinetics of hydration of the system were examined. In order to characterize the crystalline phases present in the mixture, X-ray diffraction was first used. Then, to have a complete vision, an ex-situ study by solid state nuclear magnetic resonance, allowing the characterization of both crystalline and amorphous phases was used, thus making possible the quantitative study. ^{27}Al MQ-MAS and $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al Cross-Polarization MAS NMR experiments were combined to distinguish all the aluminum species present in the system before and during the hydration process. Similarly, $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si CP-MAS NMR and ^{29}Si MAS NMR were employed to characterize the different silicate phases in the mixture during the cement setting.

In order to establish the hydration kinetics of the system, silicon and aluminum MAS NMR experiments were employed to track the evolution of silicon and aluminum percentages in the anhydrous phases (C_3S , C_2S , CA , and CA_2), as well as in the main aluminate, silicate, and aluminosilicate hydrates present over time during hydration.

Owing to a rigorous simulation approach with stoichiometric constraints of quantitative spectra, it was possible to establish the kinetics of aluminum and silicon consumption and precipitation in both anhydrous and hydrated phases from the early hours after mixing up to 28 days of hydration.

In a second part of this work, the impact of three inorganic set modifiers (lithium carbonate Li_2CO_3 , tri-sodium citrate $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ and sodium bicarbonate NaHCO_3) added separately and in two different combinations was examined and compared to the ternary system considered as a reference. Following the same study methodology, we correlated the structural and kinetic impacts with the mechanical strength development. This comparative study, mainly fulfilled by the spectroscopic method, has shown that the set modifiers studied do not change the nature of the precipitating hydrated phases, but only modify the dissolution of the anhydrous phases and the precipitation kinetics of the hydrated phases. A complementary study by scanning electron microscopy (SEM) allowed correlating the mechanical strength changes when adding each of the set modifiers, separately or in different combinations, to the hydrated phases' spatial distribution in the system.

Keywords: ternary system, calcium aluminate cement, Portland cement, admixture, silicon and aluminum NMR, XRD, hydration product, hydration kinetic.

Abréviations

CAC : Ciment d'aluminate de calcium

OPC : Ciment Portland ordinaire (ordinary Portland cement)

C\$H_x : sulfate de calcium

C\$: anhydrite

C-S-H : silicates de calcium hydratés

C-A-S-H : aluminosilicates de calcium hydratés

AFm : aluminate ferrite monosubstituée

AFt : aluminate ferrite trisubstituée

CH : hydroxyde de calcium

E/L : ratio eau sur liant

E/C : ratio eau sur ciment

Méthodes

RMN : résonance magnétique nucléaire

MAS : rotation à l'angle magique (magic angle spinning)

DRX : diffraction des rayons X

MEB : microscopie électronique à balayage

BSE : backscattered electrons

Nomenclature cimentière

En chimie du ciment, une nomenclature particulière est utilisée : les oxydes sont désignés par leurs initiales comme suit :

H : H₂O

C : CaO

S : SiO₂

A : Al₂O₃

\$: SO₃

F : Fe₂O₃

M : MgO

K : K₂O

N : Na₂O

P : P₂O₅

T : TiO₂

Introduction

Grâce à sa résistance initiale importante et sa ténacité face aux attaques chimiques, le ciment d'aluminate de calcium est un matériau de construction indispensable, notamment dans les applications où les performances initiales du ciment Portland ne sont pas suffisantes. Mais comme le CAC est connu pour fournir un important dégagement de chaleur dès les premiers stades de son hydratation, ainsi que la conversion de ses phases hydratées à des températures plus élevées ou en fonction du temps, son utilisation reste limitée¹. La production annuelle de CAC est inférieure à celle du ciment Portland, et il ne peut pas remplacer ce dernier dans les applications quotidiennes. Toutefois, il peut être utilisé en mélange avec lui en présence de sulfate de calcium. Dans ce mélange ternaire, le CAC contribue avec le sulfate de calcium à la prise et le durcissement rapide et permet de contrôler des variations dimensionnelles à long terme. En fonction de l'application finale, deux types de mélange ternaires sont possibles dans les formulations. Le premier type, appelé riche en Portland, contient une quantité limitée de CAC et de sulfate de calcium. Cette formulation permet d'avoir une résistance initiale et un temps de prise rapide ainsi qu'une compensation de retrait. Le deuxième type de systèmes, appelé riche en CAC, promet un séchage rapide et une stabilité dimensionnelle. Le ciment Portland ajouté, en faible pourcentage, permettra au moyen de la chaux de précipiter davantage de l'Ettringite. Lors de la formulation industrielle des mortiers, des adjuvants sont souvent ajoutés à ces mélanges ternaires de liants pour ajuster les caractéristiques du produit en termes de rhéologie, maniabilité et temps de prise. Dans le cadre de cette thèse, l'hydratation de mélange ternaire riche en ciment Portland sera étudiée. De plus, les impacts de trois adjuvants minéraux seront examinés afin de corréliser les changements cinétiques aux changements possibles des propriétés mécaniques.

Ce travail de thèse a pour ambition de décrire la cinétique d'hydratation d'un système ternaire de liants, formé de ciment alumineux, ciment Portland et d'anhydrite depuis le très jeune âge (2h) jusqu'à 28 jours. Au-delà des techniques traditionnellement utilisées dans le domaine des cimentiers, comme la microcalorimétrie ou les mesures de performances mécaniques (compression, flexion), nous proposons de suivre la cinétique de consommation de l'aluminium et du silicium dans les phases de départ et les phases hydrates formées.

L'étude complémentaire par DRX et RMN haute résolution solide permet de suivre l'hydratation et d'identifier l'ensemble des phases cristallines ou désordonnées présentes à chaque échéance. Il faut noter que quelques essais de suivi de l'hydratation des systèmes cimentaires in situ (notamment par RMN en mode statique) ont été réalisés dans la littérature², néanmoins, seules les études ex-situ peuvent fournir des informations structurelles précises sur des espèces stables. Certaines phases hydratées ont des signatures très claires par DRX (Ettringite, Stratlingite), contrairement à d'autres qui

sont plus difficiles à distinguer. En effet, la quantification par DRX peut être très difficile dans le cas de mélange complexe de plusieurs liants en raison du nombre important de pics, de leur faible résolution ou encore de leur superposition, ainsi que des orientations préférentielles de certaines phases (phases lamellaires comme la Stratlingite).

D'autre part, la spectroscopie RMN est employée depuis plusieurs décennies pour étudier la structure des phases silicates anhydres et hydratées. Grâce à son aptitude à observer sélectivement les atomes (isotopes) et à distinguer le degré de polymérisation des polyèdres, la RMN du silicium a été largement employée pour étudier la structure des phases anhydres très dépolymérisées (Q_0), telles que C_3S et C_2S . Il faut noter que la plupart des travaux, basés sur une étude par caractérisation RMN ^{29}Si se limitent au suivi des réactions d'hydratation d'échantillons de C_3S synthétiques plutôt que du ciment Portland. Des expériences de polarisation croisée $\{^1H\} - ^{29}Si$ permettent d'éditer spécifiquement le signal des phases hydrates et de déterminer leur degré de polymérisation (Q_1 , Q_2 , Q_3 ou Q_4). Des expériences de corrélation homo et hétéronucléaire sur des échantillons enrichis en ^{29}Si ont par ailleurs permis de caractériser les enchaînements de tétraèdres et d'estimer les longueurs des chaînes des phases silicatées hydrates. Néanmoins, des questions persistent, notamment sur la description de la structure des C-S-H et des C-A-S-H dans lesquels des aluminiums s'insèrent dans le réseau silicaté. Certes, la RMN du silicium est indispensable à l'étude de l'hydratation du système ternaire, cependant, le mélange étudié est formé en grande partie de ciment alumineux. L'utilisation de la RMN haute résolution de l'aluminium s'impose donc comme la technique de choix pour décrire la cinétique d'hydratation du mélange dès les premières heures après le gâchage. Contrairement aux spectres ^{29}Si , les spectres ^{27}Al sont affectés par l'interaction quadripolaire qui génère des formes de raies complexes et des signaux élargis. Dans les composés multiphasiques, les signaux sont souvent superposés, ce qui rend leur simulation difficile. L'utilisation du très haut champ combinée à la rotation rapide MAS (jusqu'à 70kHz) a permis des avancées remarquables en RMN ^{27}Al . Des expériences de très haute résolution telles que les séquences multi quanta MQ-MAS offrent des spectres 2D permettant d'identifier la signature spectrale de chaque phase aluminates (CA , CA_2 , hydrates,...). Des expériences de double résonance (Polarisation croisée $\{^1H\} - ^{27}Al$) permettent quant à elles d'éditer spécifiquement les signaux des phases hydratées (Stratlingite, AFm, C-A-S-H). La combinaison de ces expériences permet de proposer une simulation rigoureuse des spectres MAS quantitatifs. L'attribution de l'ensemble des signaux conduit à la quantification des aluminiums apportés par chaque phase aluminate et ainsi permet de suivre leur évolution au cours de l'hydratation.

En associant des études par RMN ^{29}Si et ^{27}Al , il est possible de décrire la composition de notre mélange ternaire en fonction de son temps d'hydratation, depuis le plus jeune âge. De plus, les observations microscopiques permettent de visualiser les changements structuraux survenant dans de la matrice

cimentaire hydratée. Il est ensuite possible de corrélérer l'évolution cinétique obtenue par RMN et les observations microscopiques avec les propriétés mécaniques acquises afin d'évaluer la contribution des phases hydratées à la structuration de la matrice cimentaire.

Dans la deuxième partie de cette étude, la même méthodologie d'étude sera employée pour évaluer les conséquences d'ajout des adjuvants (retardateurs et accélérateurs de prise) sur la cinétique réactionnelle et les performances mécaniques des mortiers.

Ce manuscrit est découpé en cinq parties :

- La première partie, dédiée à l'étude bibliographique, réunit des notions générales sur le ciment d'aluminate de calcium ainsi que les systèmes binaires et ternaires qui résultent de son mélange avec le ciment Portland et le sulfate de calcium. La chimie d'hydratation et les réactions susceptibles d'avoir lieu lorsqu'ils sont seuls ou mélangés et les structures des phases anhydres et hydratées seront détaillées. Les conséquences possibles d'ajout des modificateurs de prise sur la chimie et/ou la cinétique seront également abordées. Ensuite, les méthodes employées dans le cadre de cette étude et les objectifs de compréhension qui leur sont associés seront abordés.
- La deuxième partie est consacrée à l'analyse minéralogique du mélange ternaire anhydre par diffraction des rayons X et par microsonde de Castaing couplée au microscope électronique à balayage afin de déterminer la nature et les proportions des phases présentes et de réaliser une cartographie de ce mélange. La RMN du solide très haute résolution sera ensuite employée pour éditer les raies des phases anhydres afin d'attribuer les signaux aux différents environnements d'aluminium et de silicium.
- Ensuite, un protocole expérimental d'arrêt de la réaction d'hydratation sera mis en place afin d'assurer la stabilité des échantillons étudiés. Afin d'avoir une vision globale de la chimie du système et d'identifier les phases cristallines présentes au départ ainsi que celles résultantes de l'hydratation, la DRX sera employée. La microscopie ainsi que l'analyse par microsonde seront déployées pour examiner les échantillons hydratés afin de visualiser la répartition spatiale et la morphologie des phases présentes. Pour clôturer cette étude du système ternaire, la RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si , sera employée pour étudier la répartition de l'aluminium et du silicium dans les phases silicates, aluminates et aluminosilicates ; anhydres et hydratées. Les données de la littérature ainsi que les informations obtenues par les expériences RMN MQ-MAS ^{27}Al et de corrélations $\{^1\text{H}\} - ^{27}\text{Al}$ et $\{^1\text{H}\} - ^{29}\text{Si}$ vont permettre d'attribuer chaque résonance à une phase bien définie et d'analyser les spectres MAS quantitatifs. Ensuite, nous allons imposer une série de contraintes sur les signaux des phases pour pouvoir simuler de façon

rigoureuse les spectres MAS. Finalement, des hypothèses seront adoptées pour simplifier la chimie réactionnelle et suivre l'hydratation à chaque stade dans le système ternaire en fonction des pourcentages d'aluminium et de silicium présents dans chacune : cela permettra d'établir la cinétique d'hydratation du système, vue par RMN, entre 2 heures et 28 jours d'hydratation, puis de corréler l'évolution des phases aux propriétés mécaniques.

- Le quatrième chapitre portera sur l'étude des effets physico-chimiques de trois modificateurs de prise ajoutés séparément au système ternaire ; le carbonate de lithium, le citrate trisodique et les bicarbonates de sodium. De quelle façon ces adjuvants peuvent-ils influencer la chimie et/ou la cinétique d'hydratation ? Et comment ces changements peuvent-ils affecter les propriétés mécaniques du système ternaire ? Pour répondre à ces questions, la même méthodologie d'étude utilisée pour le système ternaire sera appliquée. La RMN solide très haute résolution sera employée pour décrire la cinétique d'hydratation des systèmes avec modificateurs de prise. Enfin, des hypothèses seront proposées pour expliquer les conséquences possibles des changements cinétiques sur la structure et les performances mécaniques. L'utilisation de la microscopie et la DRX permettra d'évaluer l'effet de deux combinaisons d'adjuvants sur la nature et la morphologie des hydrates. La RMN du ^{27}Al et ^{29}Si sera employée suivant la même méthodologie précédente pour suivre la cinétique d'hydratation. Des hypothèses seront également proposées pour corréler le développement des performances mécaniques aux changements cinétiques. Il faut noter que les systèmes de mortiers industriels contiennent des combinaisons de plusieurs adjuvants. Un premier système examiné contiendra le carbonate de lithium et le citrate trisodique alors que le deuxième sera le plus proche d'une formule industrielle avec le mélange des trois adjuvants précédemment mentionnés. Les mêmes étapes d'étude micro et macrostructurale appliquées au système ternaire et aux systèmes contenant chaque adjuvant seul seront employées pour expliquer l'effet des modificateurs de prise.
- En conclusion, nous évaluerons l'apport de chaque liant hydraulique à l'hydratation du système ternaire et au développement des performances mécaniques. Nous évaluerons également la contribution de la RMN haute résolution solide à la description de la cinétique d'hydratation du système ternaire de liants à prise rapide, notamment à jeune âge, ainsi qu'aux effets des modificateurs de prise inorganiques sur la chimie et la cinétique à travers l'ensemble de nos investigations. Des perspectives associées à cette étude seront finalement proposées.

Chapitre I. l'Etat de l'art

I. Les liants étudiés et leur chimie d'hydratation

I.1 Le ciment d'aluminate de calcium

Au début du vingtième siècle, les recherches se sont concentrées autour du développement de nouveaux matériaux cimentaires pouvant remplacer le ciment Portland en apportant une prise plus rapide, une résistance à haute température et une résistance chimique, notamment aux attaques sulfatiques et aux milieux corrosifs^{3,4}.

Grâce à ses propriétés, le ciment d'aluminate de calcium a vu ses premières utilisations pendant la Première Guerre mondiale et ses premières commercialisations pendant la deuxième décennie du vingtième siècle.

I.1.1 Composition chimique

Le CAC est constitué d'aluminate de calcium CaAl_2O_4 (CA) et de di-aluminate de calcium CaAl_4O_7 (CA_2) qui représentent généralement 80% à 90% en pourcentage massique, ainsi que de faibles pourcentages de C_{12}A_7 .^{3,5}

Nom	Formule chimique	Notation cimentaire	Proportion en %
Aluminate de calcium	$\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$	CA	40 - 60
Di-aluminate de calcium	$\text{CaO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3$	CA_2	40 – 50
Mayenite	$12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$	C_{12}A_7	Inférieur à 2

Tableau 1 : Composition chimique du ciment d'aluminate de calcium^{3,5}

I.1.2 Réactivité du ciment alumineux

Contrairement aux systèmes ettringitiques⁶, la réaction du CAC avec l'eau donne des hydrates d'aluminate de calcium responsables de la prise rapide souhaitée de ces types de ciments⁷.

Le CAC suit un processus d'hydratation en deux étapes : une dissolution suivie d'une précipitation. Les enthalpies des réactions d'hydratation phases majoritaires CA et CA_2 rappelées dans le tableau ci-après mettent en évidence que le CA est plus réactif que le CA_2 .⁸

Phase	Enthalpie d'hydratation (23°C) en J/g
CA	- 693
CA ₂	- 498

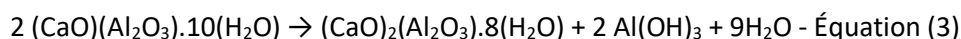
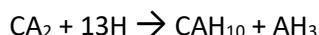
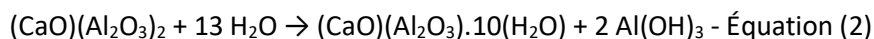
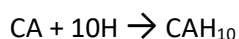
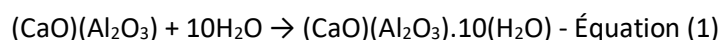
Tableau 2 : Enthalpies de premières réactions d'hydratation des phases du CAC avec l'eau⁸

En effet, lors de l'ajout de l'eau, les phases anhydres se dissolvent selon leurs solubilités intrinsèques et enrichissent la solution en ions. Lorsque celle-ci se sursature, des hydrates, moins solubles que le ciment anhydre, précipitent et sont en équilibre thermodynamique avec la solution interstitielle.

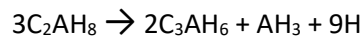
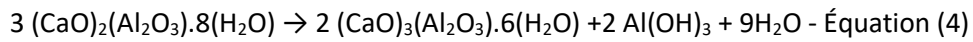
La dissolution de CA et de CA₂ passe par un processus d'hydrolyse des liaisons covalentes (cf. Chapitre I § II.1.2) qui résulte en la formation des unités monomères Al(OH)₄⁻. Il faut noter que l'hydrolyse de CA₂ est plus difficile que celui de CA en raison de sa structure impliquant des oxygènes tricoordonnés (cf. Chapitre I § II.1.2).

La formation d'hydrates a ensuite lieu par nucléation et croissance en solution et/ou sur la surface des grains. Ce processus physico-chimique consomme les ions en solution et l'eau libre pour former plusieurs types d'hydrates à partir de ces mêmes éléments en fonction des conditions thermodynamiques (Enthalpie, diagrammes d'équilibre et stœchiométrie) et chimiques (pH et température) du système. En raison de nombreux facteurs comme le temps et la température, il est difficile de prédire quel assemblage d'hydrates précipitera et en quelle quantité.

Les réactions des unités monomères avec l'eau conduit à la formation de différents hydrates comme CAH₁₀, C₂AH₈ et C₃AH₆, ou encore AH₃ lorsque le système est épuisé en calcium. Fryda et al. (2001)⁹ ont montré qu'à des températures entre 27°C et 35°C, le premier hydrate qui se forme est CAH₁₀, et que celui-ci se transforme ensuite en phases plus stables comme C₂AH₈ et C₃AH₆. Au-delà de 35°C c'est le C₂AH₈ qui précipite initialement. Ces deux phases se forment selon les réactions suivantes:



Ce dernier hydrate se transforme en fonction du temps et de la température en hydrogrenat C₃AH₆, qui est la phase la plus stable :



I.1.3 Performances mécaniques

Le développement des performances mécaniques dans le CAC est compliqué, car la conversion des phases instables est un processus thermodynamiquement inévitable et la résistance apportée par les phases converties doit être considérée lors de la conception du matériau¹⁰.

En effet, le facteur majeur lié au développement de la résistance mécanique dans un liant est la présence ou l'absence de la porosité et donc le rapport eau/ciment et le degré d'avancement de l'hydratation.

Comme expliqué précédemment, l'hydratation du CAC produit des hydrates métastables de type C_xAH_y , avec x et $y > 0$, qui subissent des conversions en fonction du temps et des conditions thermodynamiques pour donner la forme d'hydrate la plus stable ; C_3AH_6 . Les études menées par Scrivener³ ont montré que pour des rapports eau/ciment faibles ($< 0,4$), l'eau et l'espace disponibles ne permettent pas au ciment de réagir en totalité. Dans ce cas, la conversion des phases métastables initialement formées libère l'eau qui pourra réagir avec le ciment anhydre résiduel pour former davantage d'hydrates. Pour des ratios plus importants ($> 0,7$), l'impact de la conversion est plus important. Les phases métastables de faible densité précipitent en grande quantité, occupant ainsi un espace plus important. Ensuite, et en raison de la densité plus importante du C_3AH_6 ¹¹, les réactions successives de conversion génèrent une porosité importante dans la matrice durcie. Cette porosité est susceptible de réduire les performances mécaniques du matériau. Ce phénomène de conversion a été responsable de nombreux accidents dans les premières constructions à base de ciment d'aluminate de calcium pur¹². Ces accidents ont incité la recherche de solutions pour les futures constructions afin de valoriser ce ciment.

Dans ce contexte, des systèmes binaires et ternaires composés majoritairement ou en partie du CAC ont été étudiés avec pour objectif de garantir la prise rapide tout en assurant la stabilité du système et la durabilité des ouvrages.

I.2 Le système binaire alumino-sulfaté

La présence du sulfate de calcium lors de l'hydratation du CAC modifie la composition initiale en ions aboutissant ainsi à la précipitation de nouvelles phases hydrates. Ce changement chimique implique le changement des propriétés mécaniques depuis les premières heures qui suivent l'hydratation. En

effet, la présence de ce dernier aboutit à un séchage plus rapide, des propriétés mécaniques plus importantes ainsi qu'une stabilité dimensionnelle par rapport au CAC hydraté seul. Cette modification est dépendante du type de sulfate de calcium ajouté.

I.2.1 Les sulfates de calcium

Le sulfate de calcium peut exister sous trois formes en fonction du nombre de molécules d'eau qui lui sont associées : Le sulfate de calcium anhydre CaSO_4 (anhydrite) et le sulfate de calcium dihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypse) qui sont deux phases naturelles stables, ainsi qu'une forme synthétique $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (hémihydrate). La solubilité de l'anhydrite et du gypse est plus faible que celle de l'hémihydrate¹³.

- Le gypse :

Le gypse naturel est une roche sédimentaire soluble dans l'eau (solubilité de l'ordre de 2g/l à 20°C). À l'échelle moléculaire, il présente une structure en feuillets de sulfate de calcium intercalés par des molécules d'eau.

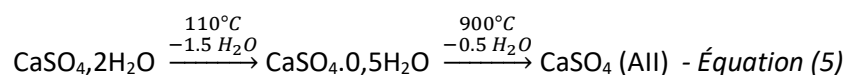
- L'hémihydrate :

L'hémihydrate peut être obtenu par cuisson du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en présence d'eau dans un autoclave à une température comprise entre 105 et 110 °C (voie humide). L'hémihydrate issu de ce processus se présente sous forme de cristaux bien formés. Une deuxième méthode de synthèse est possible par chauffage à l'air sec sans eau (voie sèche). Dans ce cas le départ d'eau du gypse est violent et l'hémihydrate cristallise mal.

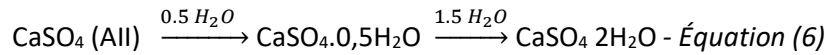
- L'anhydrite :

L'anhydrite est classiquement obtenu par cuisson du gypse, et différentes variétés polymorphiques (AI, AII ou AIII) ayant des structures cristallographiques différentes peuvent être stabilisées en fonction de la température de cuisson¹⁴. L'anhydrite AIII est la forme la plus soluble obtenue par chauffage de l'hémihydrate à 200°C. La forme AII de l'anhydrite est stable et se réhydrate au contact de l'eau. Elle peut être trouvée dans la nature ou obtenue par chauffage du gypse, de l'hémihydrate ou encore de la forme AIII à 900°C. La troisième forme notée AI est obtenue par chauffage de la forme AII à 1180°C.

Les réactions de déshydratation du gypse pour donner l'hémihydrate puis l'anhydrite peuvent être décrites comme suit :



L'hydratation du sulfate de calcium suit les mêmes étapes de sa déshydratation et peut être décrite comme suit :



I.2.2 Le mélange CAC- C\$H_x\$

L'hydratation des mélanges CAC avec du sulfate peut être expliquée à partir du système CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O. Damidot et al.¹⁵ ont étudié les assemblages de phases qui sont thermodynamiquement stables en fonction des concentrations en calcium, aluminium et sulfate. Cette étude montre que ces systèmes formeront des hydrates sulfoaluminates (Ettringite) ainsi que des phases de type hydroxyde d'aluminium (cf. Figure 1).

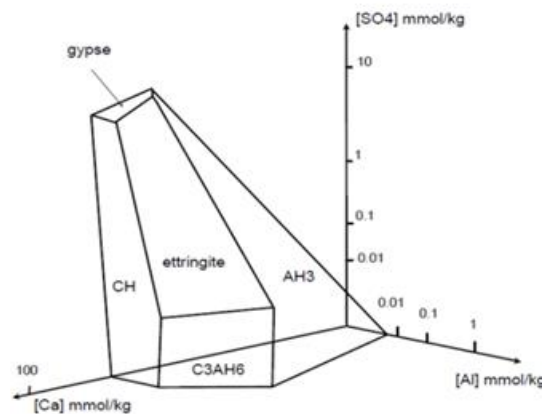
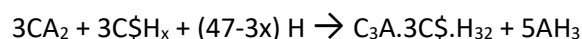
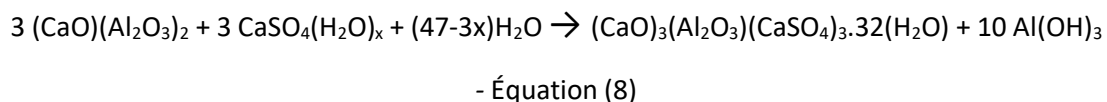
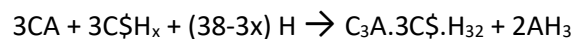
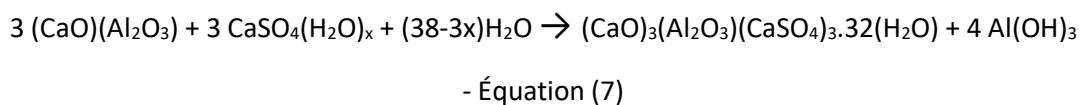
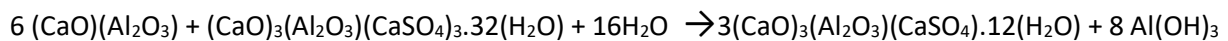


Figure 1 : Diagrammes des phases stables des systèmes Ca-Al-SO₄-H₂O à 25°C. Les axes sont gradués en racine 5ème de la concentration¹⁵

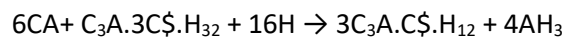
La quantité d'eau requise pour l'hydratation des phases aluminates du CAC varie selon la source de sulfate utilisée, comme démontré par les réactions suivantes :



Lorsque le sulfate de calcium est complètement consommé, l'Ettringite réagit avec le reste des phases aluminates anhydres pour former du monosulfoaluminate de calcium^{1,16}, suivant la réaction chimique suivante :



- Équation (9)



Ces réactions sont en compétition avec la formation de CAH_{10} ¹⁵, mais celle-ci a quand même lieu. Les études réalisées par Son et al.¹⁷ et Damidot et al.¹⁵ ont montré l'impact de l'ajout de quantités de plus en plus importantes de sulfate au CAC. La précipitation de l'Ettringite a augmenté avec l'augmentation des pourcentages de sulfate de calcium, ce qui a réduit la quantité de CAH_{10} initialement formé. D'autre part, la précipitation de l'Ettringite et des AFm permet de réduire la porosité et donc de réduire la perte de résistance mécanique¹⁷. Néanmoins, le C_3AH_6 se forme quand même à 28 jours quel que soit le pourcentage de CaSO_4 ajouté au CAC en raison de la conversion des phases métastables. L'ajout de sulfate de calcium ne permet donc pas de prévenir la perte de performance mécanique à long terme ; d'une part en raison de la conversion des phases métastables et d'autre part à cause de la possible carbonatation de l'Ettringite¹⁸.

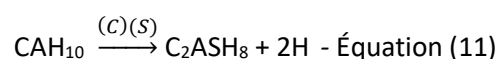
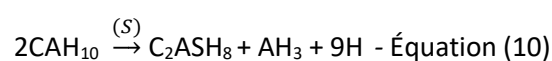
I.3 Le système binaire alumino-silicaté

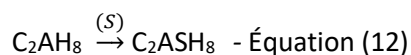
L'étude des mélanges des ciments alumineux et silicatés a deux objectifs principaux :

- A court terme : l'accélération de la prise du ciment silicaté grâce à la réactivité rapide de l'aluminium du CAC.
- A long terme : surmonter la baisse de la résistance mécanique grâce aux phases hydrates silicates.

Les études de Midgley¹⁹ ont montré que l'hydratation du CAC change en présence de silicium. La Stratlingite, phase hydrate aluminosilicate, se forme et permet ainsi la récupération de la résistance mécanique perdue par conversion. La précipitation de cette dernière est favorisée en présence de fumée de silice ou encore de laitier de haut fourneau²⁰.

Les études^{5,21,22} ont montré que la présence de silice amorphe libre (SiO_2) a un rôle important dans la diminution du processus de conversion des phases aluminates métastables en formant la Stratlingite (C_2ASH_8) selon les équations ci-dessous :





Cette phase se forme dans les systèmes où la Portlandite est absente, comme par exemple dans des ciments Portland mélangés avec des fractions élevées de métakaolin.

Le mélange CAC-OPC est en particulier l'un des systèmes binaires les plus largement étudiés permettant la précipitation de cette dernière en raison de la richesse du ciment Portland (OPC) en silicium et de CAC en aluminium.

I.3.1 Le ciment Portland

En 1824, Joseph Aspdin a déposé un brevet pour un ciment qu'il a appelé Portland²³. Ce ciment résulte de la cuisson à très haute température (proche de 1450°C) dans un four rotatif d'un mélange de calcaire et d'argile riche en aluminosilicates dans des proportions d'environ 80% et 20% respectivement. Suite à cette étape de cuisson à très haute température, une étape de broyage a lieu en ajoutant du gypse (environ 5%) jouant le rôle de régulateur de prise. Ce mélange broyé est ensuite tamisé pour obtenir une poudre de ciment fine avec une répartition granulométrique régulière.

L'OPC est principalement constitué de quatre phases cristallines : l'alite (silicate tricalcique C_3S) présentant plusieurs polymorphes (MIII et MI), la bélite (silicate bicalcique C_2S) sous forme de deux polymorphes α et β , la célite (aluminat tricalcique C_3A) et l'alumino-ferrite tétracalcique (C_4AF). On distingue deux types de ciment Portland en fonction des proportions relatives de ces phases. Les ciments blancs ont des teneurs élevées en C_3S et C_2S et très faibles en C_4AF (<1.5 wt%) alors que les ciments gris ont des teneurs plus importantes en C_4AF ²⁴. C'est l'oxyde de fer qui donne la couleur grise au ciment. L'alite et la bélite contiennent généralement des traces d'aluminium (en substitution du silicium) et de magnésium (en substitution du calcium).

Les proportions relatives des phases C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF peuvent varier d'un ciment Portland à un autre. Bogue²⁵ a proposé une série de calculs pour déterminer la composition potentielle (théorique) des ciments Portland en fonction des oxydes (CaO , Al_2O_3 , SiO_2 et Fe_2O_3) constituant la matière première. Les variations de compositions obtenues sont rappelées dans le Tableau 3.

Nom	Formule chimique	Notation cimentaire	Proportion en %
Silicate tricalcique ou alite	$3\text{CaO}, \text{SiO}_2$	C_3S	60 – 70
Silicate bicalcique ou bélite	$2\text{CaO}, \text{SiO}_2$	C_2S	20 – 25
Aluminate tricalcique ou célite	$3 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	8 – 12
Alumino-ferrite tétracalcique	$4 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	2 – 10

Tableau 3 : Nomenclature, formules chimiques, notation cimentaire et proportions approximatives des phases du ciment Portland ordinaire²⁶

I.3.2 Hydratation du ciment Portland

Bien qu'étudiées depuis des dizaines d'années, les réactions résultant du gâchage du ciment Portland sont particulièrement complexes et ne sont à l'heure actuelle pas encore entièrement maîtrisées.

Le processus chimique d'hydratation du ciment Portland peut être décrit comme étant un équilibre entre des réactions de dissolution et de précipitation, qui dépendent des concentrations des espèces en solution²⁷. Les composés les plus réactifs correspondent aux phases minoritaires C_3A et C_4AF , puis à la phase principale C_3S . La phase C_2S présente quant à elle une réactivité plus faible. Les enthalpies des réactions d'hydratation des différentes phases anhydres sont rappelées dans le Tableau 4. L'hydratation de ces phases étant exothermique, il est possible de la suivre par microcalorimétrie isotherme.

Phase	Enthalpie d'hydratation avec l'eau (à 25°C) en kJ/mol	Enthalpie réactionnelle complète (à 25°C) en kJ/kg
C_3S	≈ -115	$- 517 \pm 13$
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	≈ -45	$- 262$
C_3A	≈ -245	$- 1144^* ; - 1672^\#$
C_4AF	≈ -203	$- 418^\S$

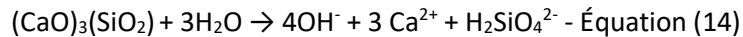
Tableau 4 : Enthalpies de premières réactions d'hydratation des phases du ciment Portland avec l'eau en kJ/mol et enthalpies réactionnelles complètes en kJ/kg (* réaction avec le gypse pour former le monosulfoaluminate $\text{C}_4\text{A}\cdot\text{SH}_{12}$, $^\#$ réaction avec le gypse pour former l'Ettringite, § réaction avec la Portlandite CH pour former l'hydrogrenat C_3AH_6)⁵

Du fait des différentes solubilités et réactivités des phases anhydres, l'hydratation du ciment Portland est un phénomène complexe dépendant de différents paramètres tels que le ratio de gâchage (rapport eau sur liant), la température, le pH, les surfaces réactives disponibles (granulométrie), etc. Dans la suite, les réactions d'hydratation des phases principales du ciment Portland sont décrites plus en détail.

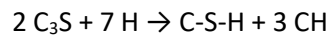
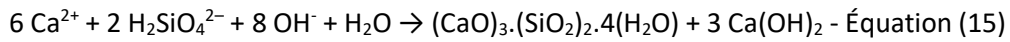
a) Hydratation de C_3S et C_2S

L'alite C_3S est la phase majoritaire du ciment Portland, imposant ainsi sa cinétique d'hydratation. Sa dissolution dans l'eau donne lieu à la formation d'espèces ioniques Ca^{2+} , OH^- conduisant à une

augmentation rapide du pH ($\approx 12.5^5$) et à la stabilisation d'ions $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Cette réaction de dissolution peut être décrite comme suit :

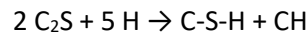
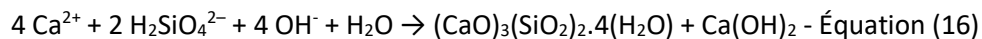


Ces ions en solution vont permettre la précipitation des C-S-H selon la réaction ci-dessous²⁸ :



Les deux hydrates résultant de l'hydratation de C_3S sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et la Portlandite à un pH $\geq 12,5^{29}$. On notera que l'Equation (15) ne rend pas compte de l'ensemble de la variabilité de la composition chimique des silicates de calcium hydratés qui peuvent se former en fonction des concentrations des espèces ioniques en solution et du pH.

La bélite s'hydrate de manière analogue en libérant moins de Ca^{2+} et conduit également à la formation de phases C-S-H.



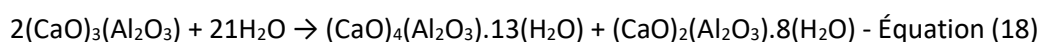
b) Hydratation du C_3A et C_4AF

L'aluminate tricalcique C_3A est la phase aluminate majoritaire du ciment Portland. Son hydratation est relativement plus rapide que celle des phases silicates. Sa dissolution dans l'eau conduit à une augmentation de pH (≈ 11.8)³⁰ et à la formation d'espèces ioniques Ca^{2+} et de complexes aqueux hexacoordonnés³¹ du type $(\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^-$. La différence de la nature d'anion formé lors de l'hydratation de C_3A par rapport aux phases aluminates du CAC réside dans la différence structurale des phases anhydres de ces derniers (cf. chapitre I §II.1).

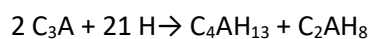
L'hydratation du C_3A peut être décrite par la réaction suivante ³²:



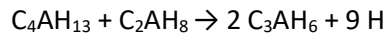
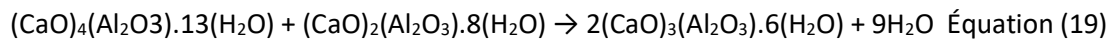
En absence de source de sulfate, l'aluminate tricalcique C_3A s'hydrate rapidement pour former les phases intermédiaires C_4AH_{13} et C_2AH_8 suivant la réaction ci-dessous :



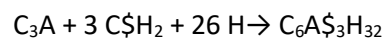
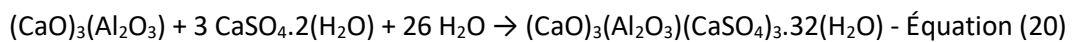
Équivalent en notation cimentaire :



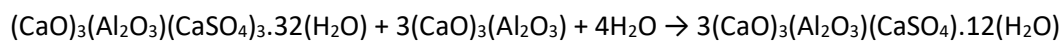
Etant instables, ces deux phases se transforment rapidement en hydrogrenat (C_3AH_6) selon l'équation 19. L'apparition de cette phase met fin au temps ouvert d'application du ciment et accélère très significativement la prise.



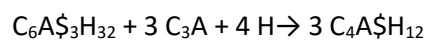
C'est notamment pour amoindrir la réactivité des aluminates avec l'eau et empêcher une prise flash que le clinker est broyé avec du gypse. Celui-ci réagit avec les phases aluminates et l'eau pour former l'Ettringite selon la réaction suivante :



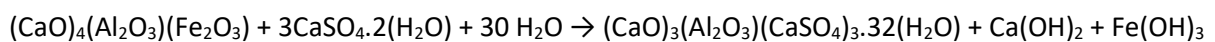
Une fois le sulfate consommé en totalité, c'est l'Ettringite qui agit en tant que source de sulfate et d'eau en se transformant en monosulfoaluminate suivant la réaction ci-dessous :



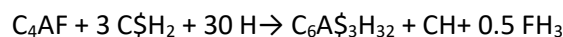
- Équation (21)



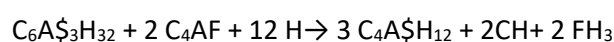
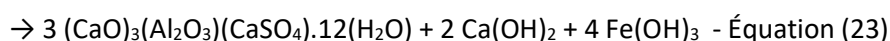
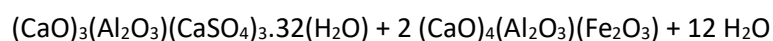
De même, en présence de source de sulfate, le ferro-aluminate tétracalcique C_4AF s'hydrate suivant l'équation (22) pour donner de l'Ettringite, de la Portlandite et de l'hydroxyde ferrique. Lorsque le système est épuisé en gypse, l'Ettringite issue de cette réaction peut se transformer en AFm suivant l'équation (23).



Équation (22)



Absence de source de sulfate :



Les précipitations des phases aluminates et silicates hydratées expliquées par les réactions chimiques précédentes suivent des cinétiques différentes dépendant de nombreux paramètres (pH, rapport

eau/solide,...) et sont interdépendantes. Dans le ciment Portland, les phases aluminates anhydres réagissent très rapidement pour former des aiguilles d'Ettringite (cf. Figure 2 - b). La dissolution des phases silicates de départ commence un peu plus tard (enthalpie d'hydratation supérieure à celle des phases aluminates³³). Durant les premières 24 heures d'hydratation, environ 30% du ciment Portland réagit pour former l'Ettringite, la Portlandite et les C-S-H. La précipitation des C-S-H se déroule en deux étapes. L'étude de Bishop³⁴ (cf. Figure 2) montre qu'après 10 heures d'hydratation, des C-S-H qualifiés d'externes (« outer C-S-H») précipitent. Ces premiers hydrates silicates sont caractérisés par une faible densité³⁵ et se développent sur la surface des aiguilles d'Ettringite apparues dès le gâchage du liant. Ces C-S-H ne précipitent pas directement sur la surface de C_3S (cf. Figure 2 - c). Parallèlement, le C_3A continue à s'hydrater pour former davantage d'Ettringite. Les phases hydrates présentes après 18 heures d'hydratation forment ainsi une sorte de coque d'environ 1 μm d'épaisseur à la surface du grain³⁶ (cf. Figure 2 - d). Une deuxième catégorie de C-S-H désignée comme interne (« inner C-S-H») commence à précipiter entre 1 et 3 jours d'hydratation, ces hydrates sont considérés comme C-S-H de haute densité³⁵. L'hydratation ralentit, et le C_3A résiduel réagit avec l'Ettringite pour former du monosulfate (cf. Figure 2 - e). Parallèlement, les C-S-H internes continuent à se former près de la surface du C_3S . Après deux semaines d'hydratation, l'écart entre la coque et le grain est donc rempli par les C-S-H³⁶ (cf. Figure 2 - f). La réactivité du système ralentit significativement entre 14 et 28 jours, mais les C-S-H continuent à précipiter lentement.

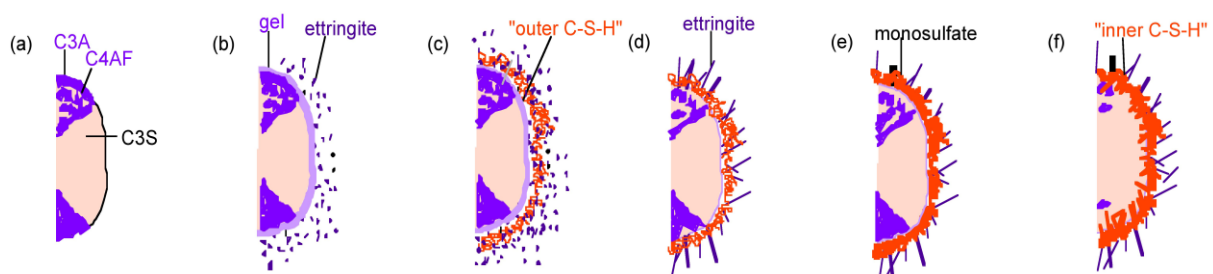


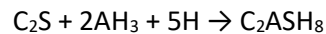
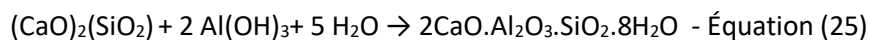
Figure 2 : Représentation schématique du ciment Portland anhydre (a) et hydraté pendant 10 minutes (b), 10 heures (c), 18 heures (d), 1 à 3 jours et 2 semaines (f). Illustrée par M. Bishop (2001)³⁴

Le principal produit résultant de l'hydratation du ciment Portland est une matrice poreuse constituée de plusieurs cristallites noyées dans une phase peu cristallisée : le gel calcium-silicate-hydrates (C-S-H). Ce gel est le produit d'hydratation le plus important et peut constituer environ 50 à 70 % de la matrice cimentaire entièrement hydratée. Il sera l'élément majeur pour définir les performances mécaniques et les propriétés techniques des matériaux³⁷.

I.3.3 Le Mélange CAC-OPC :

L'accélération de la prise d'OPC par l'ajout de CAC a été étudiée de manière intensive au cours des dernières décennies, améliorant les applications de construction telles que la colle à carrelage, les composés autonivelants et les mortiers techniques³⁸.

Il a été montré que les liants binaires CAC-OPC assurent une prise rapide avec une compensation partielle du retrait, notamment dans le cas de mélanges à haute teneur en OPC³⁹. Toutefois, compte tenu de la multiplicité des composants de ces systèmes, les mécanismes réactionnels ayant lieu sont plus complexes que ceux de l'OPC ou du CAC purs⁴⁰. Lamberet³⁹ a associé les changements du processus d'hydratation aux rapports OPC/CAC, dont la variation donne différentes phases hydratées. De leur côté, Amathieu et al.⁴¹ ont mis en évidence le rôle clé de l'Ettringite au début de l'hydratation, sa fonction le long de l'hydratation dépend du système étudié et de l'effet des phases amorphes présentes⁴².



La précipitation de la Stratlingite dans ce système promet des résistances mécaniques importantes à long terme et elle est assurée par la réaction entre les phases hydrates métastables du CAC et les phases silicates de l'OPC (cf. équations 24 et 25).

I.4 Le système ternaire : aluminium-silicium-sulfate

Jusqu'à présent, peu de recherches ont été publiées sur les systèmes ternaires à base de ciment alumineux et sulfate de calcium⁴³⁻⁴⁵. Le dosage en chacun des trois liants et la formulation ont pour objectif de contrôler le temps de prise et l'hydratation très rapide de ces mélanges ou encore pour réduire les coûts et l'empreinte carbone des ciments⁴⁶.

Les mélanges ternaires à base de CAC et sulfate de calcium incluant le ciment Portland comme source de silicium ont été étudiés par des auteurs tels que Evju⁴⁷ et Lamberet³⁹. Différentes microstructures ont été développées en fonction de la composition des mélanges. En particulier, dans les mélanges faibles en CAC et sulfate de calcium, la chaux est consommée pour précipiter de l'Ettringite, et de faibles quantités de Portlandite sont formées. De plus, l'hydratation des silicates de calcium est

temporairement inhibée en présence de CAC et de sulfate, ce qui entraîne un retard de formation de silicates hydratés³⁹.

Lorsque des quantités plus importantes de CAC et de sulfate de calcium sont ajoutées, les réactions d'hydratation deviennent plus complexes, avec une précipitation abondante d'Ettringite et de monosulfoaluminate de calcium^{39,47}. Selon ces études, la formation d'Ettringite commence dès les premières minutes après le gâchage. Dans le cas de mélange ternaire, la dissolution rapide et totale du sulfate de calcium entraîne l'arrêt de la formation d'Ettringite à un stade très précoce⁴⁷. Ensuite, les ions silicates commencent à se dissoudre pour former la Stratlingite et s'incorporer dans la structure des C-S-H³⁹.

I.4.1 Les systèmes ternaires CAC-sulfate-Calcite

Des systèmes ternaires composés de CAC, de sulfate de calcium et de calcite ont été étudiés par des auteurs tels que Bizzozero^{43,48}. Ces travaux ont montré que la réaction de la calcite avec le CAC et le sulfate dépend des ratios du mélange. En effet, lorsqu'une faible quantité de sulfate de calcium est ajoutée, la phase CA du CAC réagit avec les ions carbonates issus de la calcite pour précipiter l'hémicarboaluminate et le monocarboaluminate, ce qui empêche la précipitation de monosulfoaluminate et assure donc la conservation de l'Ettringite initialement formée. Au contraire, en présence de quantités plus importantes de sulfate de calcium, le CA réagit plutôt avec les sulfates pour précipiter l'Ettringite et l'hydroxyde d'aluminium. La calcite réagit donc dans ce système comme filler.

I.4.2 Les systèmes ternaires CAC-sulfate-Laitier

Le laitier de hauts-fourneaux est caractérisé par une faible réactivité à jeune âge en absence d'activateur. Ainsi, il agit plutôt comme simple charge filler pendant les premiers jours d'hydratation⁴⁹. Cet effet filler améliore la réactivité du système pendant les premières heures, grâce à l'importance de la quantité d'eau disponible et de la surface de nucléation^{43,50}. Les études réalisées par Bizzozero⁴³ montrent un mécanisme d'hydratation différent par rapport au système précédent (calcite). En effet, le laitier agit comme charge filler durant les premiers jours d'hydratation. A partir du quatrième jour d'hydratation et en présence de faible teneur en sulfate, il réagit avec le CAC pour former la Stratlingite. Tandis qu'à plus fortes teneurs, les ions sulfates tamponnent le pH de la solution à moins de 11,5 et la réaction est ralentie. En conséquence, ces derniers réagissent uniquement avec le CAC pour former des hydrates stables comme l'Ettringite.

I.4.3 Le système d'étude : CAC – OPC – Sulfate de calcium

Plusieurs études de durabilité ont montré que l'ajout de ciment Portland au système mélange de CAC et sulfate de calcium permet d'augmenter la résistance du mélange à la carbonatation (cf. Figure 3). En raison de ces avantages, ce mélange est utilisé pour la réalisation des ciments autonivelants ainsi que de mortiers de réparation.

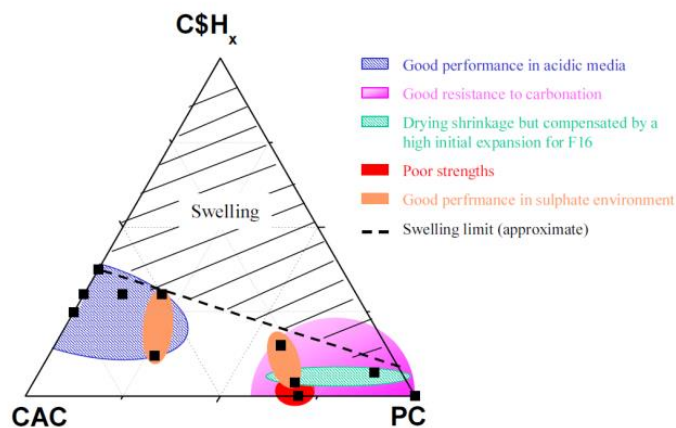


Figure 3 : des performances observées pour les différents mélanges ternaires CAC-C\$H_x\$-PC testés³⁹

Deux types de mélanges ternaires OPC-CAC-C\$H_x\$ peuvent exister en fonction de l'application à laquelle ils sont destinés. Le premier type, dit riche en OPC est à haute teneur en ciment Portland et contient un faible apport en ciment alumineux et sulfate de calcium. Des comportements d'hydratation différents sont observés dans les mélanges ternaires riches en OPC en fonction des rapports OPC/CAC et CAC/C\$H_x\$. D'autre part, pour une meilleure stabilité dimensionnelle et un séchage plus rapide, les mélanges de plus en plus riches en CAC ont été développés. Dans ce cas, le CAC et le sulfate de calcium sont les liants majoritaires et le ciment Portland est ajouté comme source de chaux pour accélérer la précipitation de l'Ettringite. Dans ces systèmes, il a été rapporté que le type de sulfate de calcium influence fortement la cinétique d'hydratation⁵¹. La vitesse de dissolution du sulfate de calcium semble jouer un rôle important dans les systèmes riches en CAC. On constate également que la teneur en chaux libre de l'OPC utilisé influence le comportement à l'hydratation : des teneurs élevées en chaux libre ont été décrites pour accélérer la formation initiale d'Ettringite.

Le Saoût et al.⁵² ont montré que la consommation de sulfate est plus rapide dans un système ternaire par rapport au ciment Portland pur. Le mélange de ce dernier avec des pourcentages importants de CAC montre une faible résistance mécanique à long terme⁵³ et dans certains cas une réaction de silicate retardée^{52,54}. Le retard de dissolution de C₃S et de formation du gel C-S-H pourrait être expliqué par plusieurs hypothèses. Plusieurs auteurs suggèrent une couche barrière, constituée d'Ettringite ou d'autres hydrates, se formant autour des résidus de particules de ciment non hydratées et empêchant

ainsi une hydratation ultérieure⁵⁴. Des recherches sur un système binaire CA-C₃S ont montré que l'hydratation de CA est accélérée par l'ajout de C₃S alors que celle de C₃S est retardée en présence de CA⁵⁵. Le blocage de nucléation des C-S-H pourrait être en lien avec la présence d'ions aluminium. Nicoleau et al.⁵⁶ ont proposé que la condensation d'aluminosilicates et la formation de liaisons Si-O-Al à la surface des grains de C₃S pourront être responsables de cette inhibition.

Dans le cadre de cette thèse, l'accent sera mis uniquement sur un mélange ternaire riche en Ciment Portland. Le système choisi est un mélange de ciment Portland et CAC auxquels le sulfate de calcium a été ajouté sous forme d'anhydrite, afin d'éviter une prise très rapide suite à l'hydratation des phases aluminates et se compose en pourcentages massiques de :

- 53% de ciment Portland
- 32% de CAC
- 15% d'anhydrite

Comme expliqué précédemment, la nature ainsi que les quantités d'hydrates formés dépendent directement des ratios de mélange. Les travaux de Lamberet³⁹ ont montré que ces proportions choisies correspondent à un domaine de stabilité dimensionnelle et garantissent des performances mécaniques importantes à long terme.

La présence simultanée des phases silicates anhydres (C₃S et C₂S), des phases aluminates anhydres (CA, CA₂ et C₃A) et de sulfate C\$ implique des changements dans la chimie d'hydratation précédemment décrite pour chacun des deux liants hydrauliques seuls en présence d'eau.

L'hydratation des phases aluminates du CAC (respectivement CA et CA₂) enrichit le système en aluminium, qui peut se combiner avec le sulfate pour précipiter l'Ettringite comme décrit dans les sections précédentes. Ensuite, l'avancement de l'hydratation du système engendre la consommation de l'eau libre et du sulfate, ainsi, lorsque le système est appauvri en ces derniers, l'Ettringite se décompose pour donner le monosulfoaluminate AFm et libérer l'eau. Celle-ci permettra alors l'hydratation des phases silicates résiduelles ayant une cinétique de dissolution plus lente. En présence de quantité importante d'aluminium issu des phases aluminates anhydres ou de la décomposition de l'Ettringite, le système se trouve enrichi en ce dernier. Les phases silicates précipitant aux longues échéances incluent alors toutes l'aluminium soit dans leurs structures de base, telles que la Stratlingite, soit en substitution du silicium comme c'est le cas des C-A-S-H.

Toutefois, cette cinétique peut subir des changements en présence d'adjuvants chimiques jouant le rôle de catalyseur ou inhibiteur d'une ou plusieurs réactions chimiques.

Dans une deuxième partie de cette étude, l'impact de trois modificateurs de prise ajoutés séparément puis simultanément sera examiné.

I.5 Les modificateurs de prise inorganiques

La formulation des mortiers industriels ne se limite pas au mélange de liants, mais implique également l'ajout de sable et de modificateurs de prise organiques et inorganiques afin d'ajuster leurs propriétés intrinsèques (rhéologie, temps ouvert, performance mécanique). Dans le cadre de cette étude, nous nous limitons à l'étude des modificateurs de prise inorganiques, et précisément le carbonate de lithium, le citrate trisodique et le bicarbonate de sodium.

I.5.1 Carbonate de lithium : Li_2CO_3

Considéré comme un accélérateur de prise des ciments alumineux, le carbonate de lithium a fait l'objet de nombreuses études. Celles-ci ont montré qu'il peut baisser considérablement le temps de prise du ciment et améliorer sa résistance à la compression et à la flexion au jeune âge (premiers jours), mais l'affaiblir à plus long terme, notamment après 28 jours⁵⁷. Des hypothèses proposent que ceci peut être lié à la capacité du carbonate de lithium d'accélérer la précipitation d'Ettringite⁵⁸.

De récentes études⁵⁹ ont confirmé que le lithium accélérât fortement l'hydratation de ciments sulfoalumineux. Cette accélération résulte principalement d'une réduction de la période de précipitation des premiers hydrates. Une influence similaire des sels de lithium (Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , LiCl , LiNO_3 , LiOH) a déjà été décrite pour le ciment d'aluminate de calcium⁶⁰⁻⁶³. Plus la concentration de lithium est élevée, plus l'hydratation du ciment d'aluminate de calcium est rapide jusqu'à une limite au-dessus de laquelle un effet plateau aura lieu⁶⁴. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer ce mécanisme d'accélération^{61,65,66} :

- À faible concentration de lithium (ratio de Li^+ /Ciment inférieur à 0.03 mmol/ g de ciment)⁶⁷, précipitation d'hydroxyde d'aluminium contenant du Li avec une vitesse de nucléation accélérée par rapport à l'hydroxyde d'aluminium pur.
- À plus forte concentration de lithium (ratio de Li^+ /Ciment supérieur à 0.03 mmol/ g de ciment)⁶⁷, précipitation de l'hydrate d'aluminate de lithium $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui sert de site de nucléation pour la précipitation d'hydroxyde d'aluminium.

Dans les deux cas, la précipitation d'hydroxyde d'aluminium se produit plus facilement, ce qui accélère l'ensemble du processus d'hydratation par formation de l'Ettringite⁵⁹.

I.5.2 Carbonate et Bicarbonate de sodium : Na_2CO_3 et NaHCO_3

Le carbonate et le bicarbonate de sodium, Na_2CO_3 et NaHCO_3 ,^{68,69} figurent parmi les accélérateurs de prise du ciment Portland les plus utilisés⁷⁰⁻⁷². Chandrawat et Yadav⁷³ ont découvert que le Na_2CO_3 pouvait améliorer la résistance à la compression et la durabilité du ciment. Les travaux de Kunther et al.⁷⁴ ont par ailleurs montré que les ions bicarbonate pouvaient réduire l'expansion du mortier et améliorer sa résistance aux attaques par les sulfates. Jang et al.⁶⁹ ont montré que l'ajout de 1% et 2% de NaHCO_3 (par rapport au poids des liants) pouvait accélérer l'hydratation de la pâte de ciment et améliorer à la fois la résistance à la flexion et à la compression. Cependant, ils ont également montré que l'ajout de plus de 5% de NaHCO_3 impactait négativement le développement des résistances. Contrairement à ces travaux, une étude de l'influence de ces modificateurs sur les bétons par Reddy et al.⁷⁵ a montré qu'ils pouvaient avoir une influence négative sur la résistance à la compression et à la traction des bétons, quels que soient le taux d'introduction ou l'échéance d'hydratation. Ils ont notamment observé une réduction significative de la résistance à la compression à 28 jours. Les travaux de Krishna et al.⁷⁶ ont permis d'évaluer l'impact de Na_2CO_3 et NaHCO_3 . Une augmentation des performances à jeune âge (3 et 7 jours) a été observée, mais suivie d'une diminution considérable de ces derniers à 28 jours. Ils ont également comparé l'effet des deux adjuvants sur le temps ouvert (temps de maniabilité de la pâte de ciment), et ont conclu que le Na_2CO_3 accélérât le temps de prise en limitant le temps ouvert, alors que le NaHCO_3 le retardait⁷⁷.

I.5.3 Citrates trisodique

Les retardateurs de prise les plus largement employés sont les acides carboxyliques. Parmi eux, les acides citriques⁷⁸ permettent de réduire considérablement la demande du liant en eau⁷⁹. Les ions citrates agissent en formant des complexes avec les ions Ca^{2+} et Al^{3+} , ils peuvent influencer la nucléation et la croissance des phases contenant du calcium et/ou de l'aluminium telles que l'Ettringite⁸⁰. Cody et al.⁸¹ ont montré qu'en présence de ces complexes, il se forme moins de cristaux d'Ettringite et d'AFm. De plus, les cristaux formés sont de plus petites tailles.

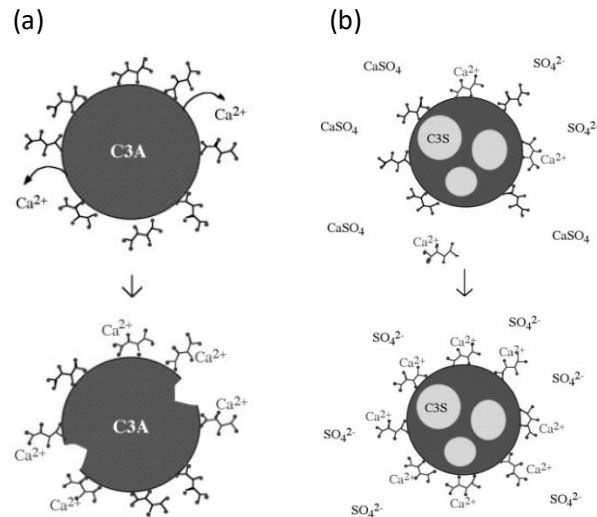


Figure 4 : Représentation schématique de l'hydratation du ciment en présence du citrate trisodique. (a) l'absorption du citrate tri-sodique à la surface C_3A , la libération de Ca^{2+} et aluminium en solution et la réaction de Ca^{2+} avec le citrate tri-sodique à la surface de C_3A pour former du tartrate de calcium. (b) Les phases d'aluminate sont en fusion avec les phases silicates (C_3S) dans le ciment Portland. Le citrate tri-sodique s'adsorbe sur les surfaces en aluminium et réagit avec les ions calcium du gypse pour déposer une couche épaisse de tartrate de calcium sur le grain du ciment⁸².

Bishop et Barron⁸² ont montré que le citrate tri-sodique ne peut réagir avec le calcium du C_3A avant que ce dernier ne commence à se dissoudre (cf. Figure 4 – a). Ce processus peut être décrit comme une simple dissolution-précipitation. En contact avec l'eau, le calcium passe en solution, mais précipite immédiatement à la surface de C_3A sous forme d'un tartrate de calcium. La couche ainsi formée à la surface de C_3A gêne la poursuite de l'hydratation ; l'eau reste libre et le système visqueux. Bishop et Barron⁸² ont schématisé les grains de clinker comme une fusion de phases aluminates et silicates (cf. Figure 4 – b). Ils ont ainsi montré que le mécanisme précédent était aussi applicable sur les phases silicates anhydres puisque les grains de ciment Portland sont constitués de petites particules de C_3A et C_4AF en fusion avec les C_3S et C_2S .

Cette modification de réactivité a un impact important sur le développement des performances mécaniques. L'étude de Kadhim et al.⁷⁸ a montré que l'ajout de faibles quantités de citrate tri-sodique au ciment Portland conduit à long terme à une hausse de la résistance à la compression et à un allongement du temps ouvert (temps de maniabilité de la pâte de ciment) et du temps final de prise (durcissement). En revanche, à des doses élevées, une diminution de la résistance à la compression et un raccourcissement du temps de prise ont été observés. La présence de cet adjuvant dans le ciment entraîne également une diminution de la demande en eau.

II. Structures des phases anhydres et hydratées

L'hydratation du système ternaire de liants est un processus complexe où les composés anhydres et l'eau réagissent pour former des hydrates comme décrit précédemment par les réactions chimiques. Les structures cristallographiques des principales phases cimentaires sont rappelées dans la suite.

II.1 Structure des phases anhydres

II.1.1 Les phases anhydres du ciment Portland blanc

a. Le silicate tricalcique C_3S

Le silicate tricalcique Ca_3SiO_5 , alite, est le constituant majoritaire du ciment portland (≈ 70 wt%). Il existe sous la forme de plusieurs polymorphes dont certains possèdent des structures qui sont encore mal déterminées. On dénombre sept polymorphes de l'alite : trois de structure triclinique (T), trois de structure monoclinique (M) et un de structure rhomboédrique (R). Dans le ciment Portland, les polymorphes monocliniques MIII et MI sont les plus abondants ($MI/MIII \approx 0.93$)⁸³⁻⁸⁵. Les structures de ces phases silicates sont complètement dépolymérisées, ce qui favorise leur réactivité, et peuvent être décrites comme un empilement de tétraèdres de silicium SiO_4^{4-} isolés (unités Q_0) et d'ions Ca^{2+} et O^{2-} formant des octaèdres CaO_6 .⁸⁶ Une description précise des structures des polymorphes MIII et MI est complexe due à un désordre d'orientation des unités SiO_4 ; une structure moyenne du polymorphe MIII est représentée sur la Figure 5⁸⁷. Des modèles structuraux basés sur de grandes mailles cristallines ont été proposés pour MIII ($a = 33.11 \text{ \AA}$, $b = 7.04 \text{ \AA}$, $c = 18.52 \text{ \AA}$)⁸⁸ et MI ($a = 27.87 \text{ \AA}$, $b = 7.06 \text{ \AA}$, $c = 12.26 \text{ \AA}$)⁸⁹ en considérant un désordre d'orientation. Ceci conduit à la présence d'un très grand nombre (distribution) de sites cristallographiquement inéquivalents pour le silicium dans la structure⁸⁸⁻⁹⁰. Par ailleurs, dans les formulations de ciment Portland blanc, on estime qu'environ 1wt% des atomes de silicium de C_3S sont substitués par des atomes d'aluminium, ce qui peut conduire à un degré de désordre structural supplémentaire.

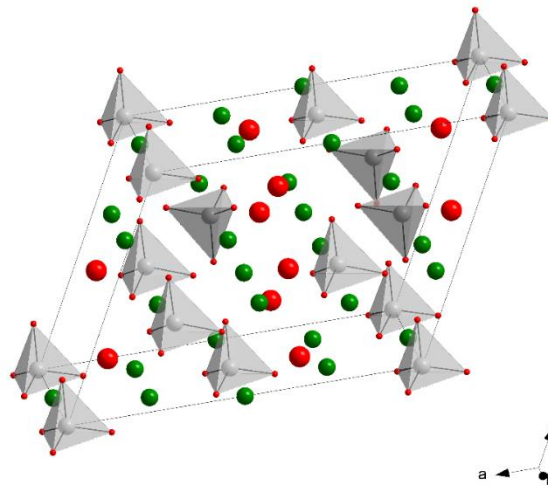


Figure 5 : Maille élémentaire représentative de la structure moyenne de l'alite⁸⁷. Les sphères vertes, rouge et gris représentent respectivement le calcium, l'oxygène et le silicium. Les tétraèdres SiO_4 sont indiqués en gris.

b. Le silicate dicalcique C_2S

La bélite est la deuxième phase constitutive du ciment Portland blanc ($\approx 25\text{wt}\%$). Comme pour l'alite, il existe plusieurs polymorphes de C_2S , noté α , β (monoclinique) et $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (orthorhombique).⁹¹ Le polymorphe β est majoritaire, mais la forme α existe également ($\beta\text{-C}_2\text{S} / \alpha\text{-C}_2\text{S} \approx 10$)⁸³⁻⁸⁵. Ils appartiennent à la famille des orthosilicates possédant des structures complètement dépolymérisées qui impliquent exclusivement des tétraèdres SiO_4^{4-} isolés (unités Q_0) entourés de calcium, comme montré sur la Figure 6 dans le cas de $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Dans $\beta\text{-C}_2\text{S}$, le silicium occupe un site cristallographique unique⁹² et environ 1w% des atomes de silicium sont substitués par de l'aluminium.

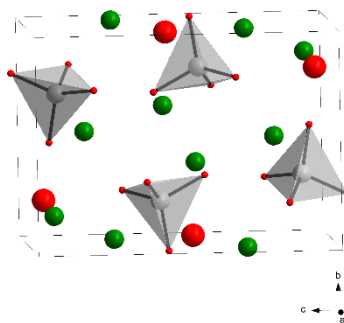


Figure 6 : Maille élémentaire de la structure de la β -bélite. Les sphères vertes, rouge et gris représentent les atomes de Ca, O et Si et les tétraèdres SiO_4 sont indiqués en gris.⁹²

c. L'aluminate tricalcique C_3A

L'aluminate tricalcique C_3A est la principale phase aluminates du ciment Portland blanc ($\approx 5\text{wt}\%$). Sa réactivité importante lui permet de se dissoudre rapidement dès le gâchage, de précipiter les premiers hydrates aluminates et de développer les performances mécaniques à jeune âge. C_3A adopte une structure cubique partiellement polymérisée. Elle implique deux tétraèdres AlO_4 cristallographiquement inéquivalents de type Q_2 (deux liaisons Al-O-Al) qui sont liés entre eux pour

former des anneaux à six membres (Al_6O_{18})¹²⁻ dont la charge est compensée par les cations Ca^{2+} , comme illustré sur la Figure 7.⁹³

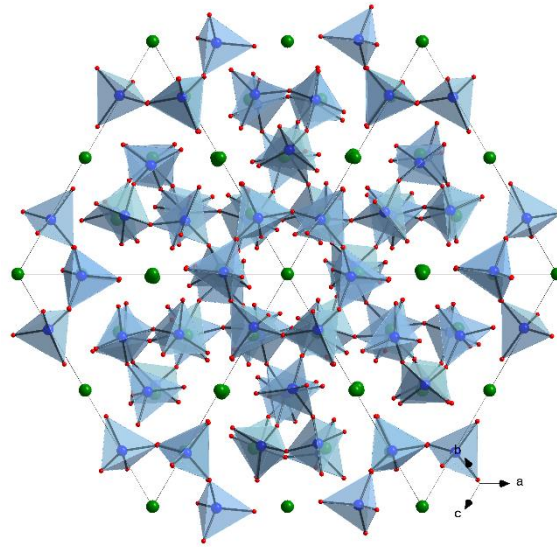


Figure 7 : Vue suivant la direction $[111]$ de la maille élémentaire de la structure de C_3A . Les sphères vertes, rouge et bleu représentent respectivement les atomes de Ca, O et Al et les tétraèdres AlO_4 sont indiqués en bleu.⁹³

II.1.2 Les phases anhydres du ciment alumineux

a. L'aluminate de calcium CA

Le CA est l'un des constituants principaux du ciment alumineux ($\approx 40\text{wt}\%$). Il adopte une structure de type β -tridymite (cf. Figure 8) dans laquelle l'aluminium remplace le silicium⁹⁴ pour former un réseau de tétraèdres AlO_4 complètement polymérisé avec des anneaux de six unités interconnectés. Chaque anneau contient six tétraèdres AlO_4 cristallographiquement non équivalents de type Q_4 . La compensation des charges des unités $(\text{AlO}_4)^-$ est assurée par les cations Ca^{2+} situés dans les cavités du réseau tridimensionnel.⁹⁴

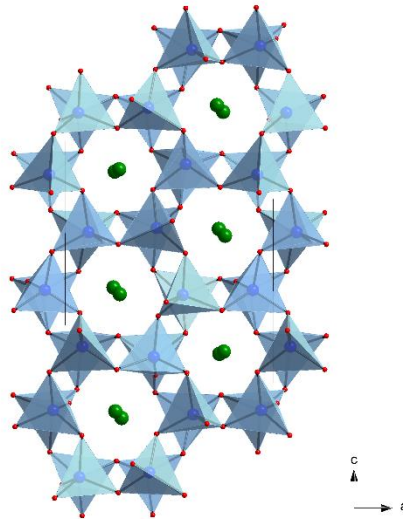


Figure 8 : Vue suivant l'axe b de la maille élémentaire de la structure de CA .⁹⁴ Les sphères vertes, rouge et bleu représentent respectivement les atomes de Ca , O et Al et les tétraèdres AlO_4 sont indiqués en bleu.

b. Le dialuminate de calcium CA_2

La deuxième phase principale du ciment alumineux est le dialuminate de calcium CA_2 ($\approx 55w\%$) aussi appelé Grossite. Cette phase adopte une structure tridimensionnelle avec un réseau complètement polymérisé de tétraèdres AlO_4 ⁹⁵. On distingue deux sites inéquivalents pour l'aluminium en coordination tétraédrique, le premier, étant lié à deux atomes d'oxygène tricoordonnés alors que le second est lié à un seul atome d'oxygène tricoordonné. Les cations Ca^{2+} qui assurent la compensation des charges sont situés dans les cavités du réseau.

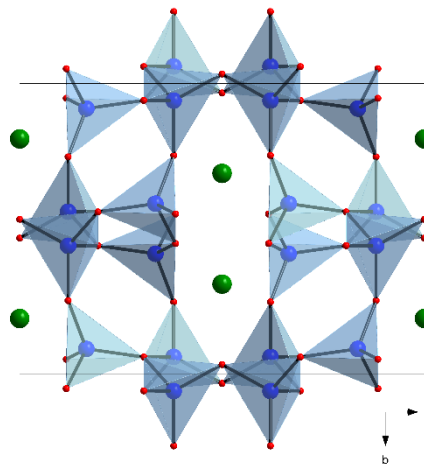


Figure 9 : Vue suivant l'axe c de la maille élémentaire de la structure de CA_2 .⁹⁵ Les sphères vertes, rouge et bleu représentent respectivement les atomes de Ca , O et Al et les tétraèdres AlO_4 sont indiqués en bleu.

II.2 Structure des phases hydratées

II.2.1 Les C-S-H et C-A-S-H

Les C-S-H représentent une partie importante des phases hydrates du système ternaire. Ce sont des particules nanométriques ayant une structure lamellaire.

La structure exacte de cette phase est complexe et n'est, jusqu'à aujourd'hui, pas complètement établie. En 1986, Taylor a proposé pour ce gel une structure en feuillets similaire à celle de la tobermorite⁹⁶. L'étude structurale du gel C-S-H a montré que ce dernier est, en effet, formé de chaînes silicates séparées par un double plan de CaO, l'ensemble formant un feuillet. Ces chaînes sont formées à partir d'unités dites « Dreierketten » (constituées de trois tétraèdres) (cf. Figure 10)⁹⁷.

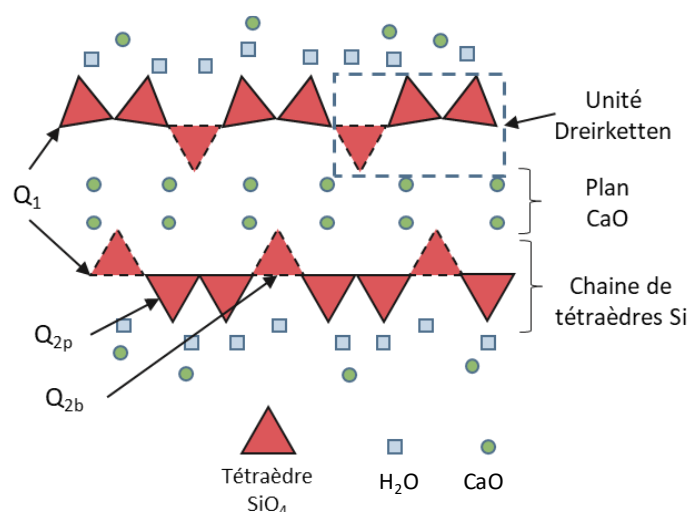


Figure 10 : Représentation schématique de nanostructure de chaînes finies non réticulées des C- S- H comme analogues structuraux de la tobermorite à double chaîne 11 Å⁹⁸ et 14 Å tobermorite⁹⁹ respectivement.

L'aluminium peut s'incorporer dans la structure des C-S-H comme démontré par Kalousek¹⁰⁰ formant ainsi des C-A-S-H. Les études les plus récentes^{101–104} ont montré que la structure des C-S-H est très peu affectée par l'incorporation de l'aluminium. Les études de Faucon et al.¹⁰⁵ des C-A-S-H de synthèses ont montré que le rapport atomique maximal (Al/Si) obtenu est de presque 0,2 pour des rapports Ca/Si allant de 0,66 à 1,7. Ces études confirment que seuls les aluminiums tétraédriques font partie des chaînes principales et substituent les tétraèdres pontants de silicium. Dans cette structure, l'aluminium peut être lié à des siliciums en coordinences Q₂ et Q₃.

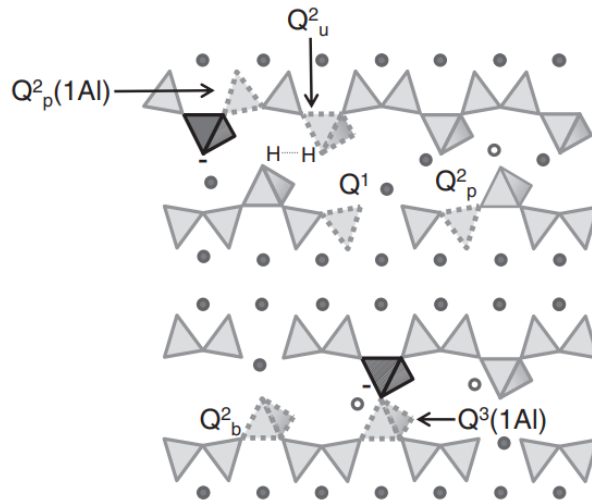


Figure 11 : Schéma représentant la structure en couches des C-A-S-H. Les atomes de calcium sont représentés sous forme de cercles gris. Les cercles vides peuvent correspondre à l'eau ou à des alcalins. Les tétraèdres SiO_4 sont représentés en gris clair et sont étiquetés en fonction de leur connectivité et de leur position. Les tétraèdres AlO_4 sont représentés en gris foncé.¹⁰⁶

A partir de ces modèles, L'Hôpital et al.¹⁰⁶ ont proposé la structure des C-A-S-H illustrée sur la Figure 11. Dans ce modèle, les tétraèdres d'aluminium sont liés à des silicium pontants de coordinence $\text{Q}_2(1\text{Al})$ ou $\text{Q}_3(1\text{Al})$ et leurs charges sont équilibrées par les ions calcium et les protons issus de l'eau et les cations alcalins s'ils existent dans le système.

II.2.2 L'Ettringite

L'Ettringite cristallise sous forme d'aiguilles hexagonales de longueurs variables en fonction du milieu réactionnel (quelques dizaines de microns). Dans cette structure, l'aluminium adopte une coordinence octaédrique et est lié à six groupements hydroxyles formant des unités $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$. Les atomes de calcium sont coordonnés à huit atomes d'oxygène, dont la moitié provient des molécules d'eau et la seconde moitié des groupements hydroxyles. L'aluminium octaédrique s'empile avec trois polyèdres de calcium pour former les colonnes de la structure ayant la formule cationique $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6.12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$, la charge de ces colonnes étant neutralisée par des ions sulfates SO_4^{2-} ¹⁰⁷. L'eau structurale se trouve au voisinage des ions sulfates (cf. Figure 12).

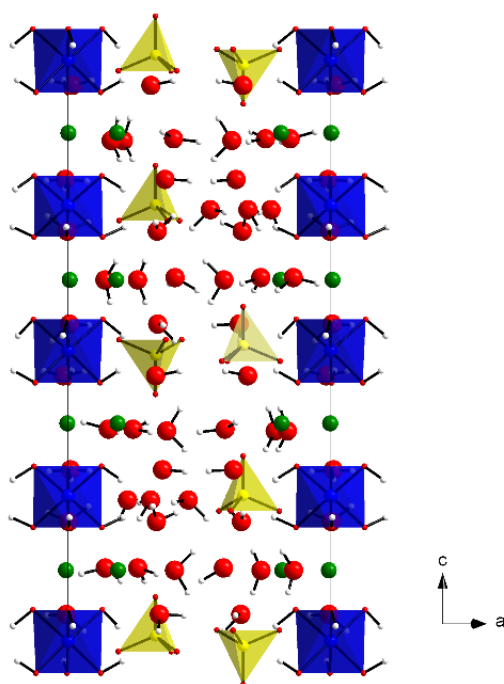


Figure 12 : Vue suivant l'axe b de la structure de l'Ettringite.¹⁰⁷

II.2.3 Les phases AFm

Les phases AFm adoptent une structure en feuillets composés d'atomes d'aluminium en coordination octaédrique coordonnés à des groupements hydroxyles et des atomes de calcium. Leur formule est $[2\text{Ca}, \text{Al}(\text{OH})_6, 2 \text{H}_2\text{O}]^+$. La charge positive des feuillets peut être compensée par différents anions comme illustré dans le Tableau 5. Les compositions des feuillets ainsi que celle de l'inter-feuillet des phases AFm possibles sont décrites comme suit :

Notation cimentaire	Composition des feuillets	Composition de l'inter-feuillet
C_2AH_8	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{OH})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$, H_2O
C_4AH_{19}	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{OH})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	OH^- , $4 \text{ H}_2\text{O}$
C_4AH_{13}	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{OH})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	OH^- , H_2O
$\text{C}_3\text{A}(\text{CaSO}_4)\text{H}_{12}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{OH})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$0,5 \text{ SO}_4^{2-}$, H_2O
$\text{C}_3\text{A}(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)\text{H}_{10}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{OH})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	NO_3^-
$\text{C}_3\text{A}(\text{CaCl}_2)\text{H}_{10}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{OH})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	Cl^-
$\text{C}_3\text{A}(\text{CaCO}_3)\text{H}_{11}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{OH})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$0,5 \text{ CO}_3^{2-}$, $0,5 \text{ H}_2\text{O}$
C_2ASH_8	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{OH})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$\text{AlSiO}_3(\text{OH})_2^-$, $2 \text{ H}_2\text{O}$

Tableau 5 : Composition de différentes phases AFm¹⁰⁸

La Figure 13 montre une vue représentative de la structure du monosulfoaluminate de calcium ($12\text{H}_2\text{O}$) pour lequel la charge positive du feuillet est compensée par les anions sulfates.¹⁰⁹

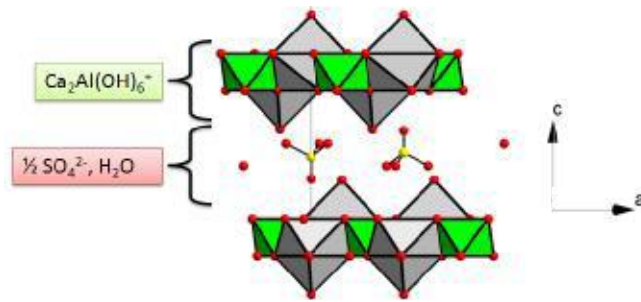


Figure 13 : Projection de la structure du monosulfoaluminate suivant la direction [010] : Dans la couche principale : en vert les polyèdres octaédriques de Al, en gris les polyèdres de Ca et en rouge les atomes d'oxygène. Dans l'interfeuille : en jaune les atomes de soufre et en rouge l'oxygène des molécules d'eau¹⁰⁸.

II.2.4 La Stratlingite

La Stratlingite appartient à la famille des LDH (double layered hydroxide) et présente une structure lamellaire en double feuillet.¹¹⁰

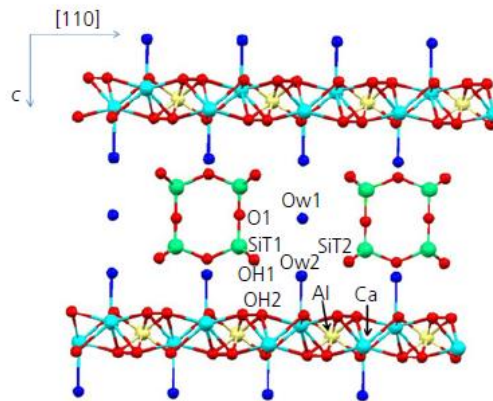


Figure 14 : Représentation de la structure de la Stratlingite. Dans la couche octaédrique, les atomes d'aluminium, de calcium et d'oxygène sont jaunes, bleus et rouges. Dans la double couche tétraédrique, les atomes de silicium et d'aluminium sont représentés en vert et les molécules d'eau en bleu foncé.¹¹¹

La structure de cette phase est représentée sur la Figure 14. Elle est constituée d'une première couche chargée positivement ($[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^+$) contenant des atomes de calcium et d'aluminium en coordination octaédrique et d'une seconde couche chargée négativement ($[\text{Si}_{1-24}\text{Al}_{0-76}\text{O}_2(\text{OH})_{4-242}(\text{H}_2\text{O})_{0-25}]^-$) composée de cycles formés de quatre atomes de silicium et d'aluminium en coordination tétraédrique¹¹¹.

III. Méthodes de caractérisation macrostructurales

La caractérisation macrostructurale des performances mécaniques implique l'évaluation des propriétés physiques du matériau cimentier étudié, telles que la résistance, la ductilité et la dureté. Ces méthodes permettent de quantifier la capacité de ce dernier à résister aux forces appliquées et à

se déformer sous contrainte. Cette étape de contrôle joue un rôle essentiel dans la conception et l'optimisation de liants hydrauliques, garantissant leur fiabilité et leur durabilité.

III.1 Mesure de la résistance à la compression et à la flexion

Les mesures des résistances à la flexion et à la compression pendant les 28 premiers jours d'hydratation peuvent être réalisées selon la méthodologie standard¹¹². Des éprouvettes sont préparées par mélange de liants ternaires avec du sable normalisé dans les proportions de (25% : 75%) respectivement. Les trois liants secs sont mélangés avec le sable normalisé (avec ou sans modificateurs de prise) pendant 150 secondes, et après 24 heures de repos, les mélanges sont hydratés avec un taux de gâchage de 0,72, le mélange a été placé dans des moules en caoutchouc. Les mesures sont effectuées sur trois échantillons (40 mm x 40 mm x 160 mm) pour la flexion et six échantillons pour la compression. Les prismes sont d'abord testés en flexion et ensuite, les pièces cassées sont testées en compression.

Le principe de la mesure de la résistance à la compression est représenté schématiquement sur la Figure 15. L'éprouvette spécimen cubique est placée sur la plate-forme de la machine d'essai de compression et la charge est appliquée uniformément sur la surface du cube de manière croissante avec un pas de 35 N/ mm²/min jusqu'à la rupture du cube. La résistance maximale à la compression est obtenue à partir de l'équation suivante¹¹³ :

$$résistance_{compression} = \frac{F_{max}}{S} \quad \text{Équation 26}$$

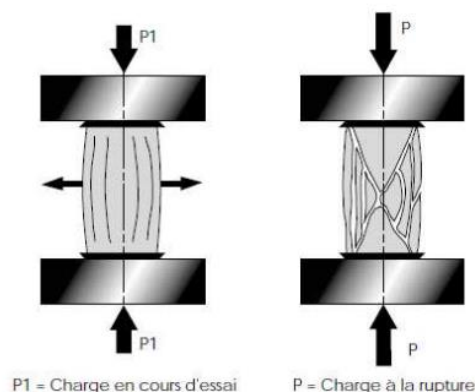


Figure 15 : montage de mesure de compression¹¹³

Pour les matériaux cimentaires, la résistance à la flexion est mesurée par une méthode standardisée de test de flexion en trois points ou en quatre points représentés sur la Figure 16. La valeur de résistance à la flexion est obtenue à partir des équations suivantes¹¹³ :

$$résistance_{flexion\ 3\ points} = \frac{3}{2} \times \frac{F \times l}{d_1 \times d_2^2} \quad \text{Équation 27}$$

$$résistance_{flexion\ 4\ points} = \frac{F \times l}{d_1 \times d_2^2} \quad \text{Équation 28}$$

où « F » est la force appliquée en N, « l » est la longueur de prise et d₁ et d₂ sont respectivement la largeur et la hauteur du bloc de ciment.

Nous avons utilisé le test de flexion en trois points pour lequel un échantillon rectangulaire est placé sur deux appuis parallèles et une charge est appliquée au milieu à l'aide d'une goupille de chargement. Cette configuration assure un chargement uniforme de l'échantillon et empêche le frottement entre l'échantillon et les broches de support.

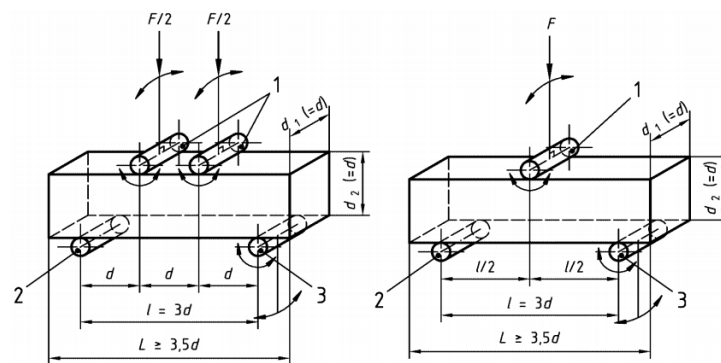


Figure 16 : montage de mesure de flexion en 4 points à gauche et en 3 points à droite¹¹³

III.2 Mesures ultrasonores

Il est possible de suivre le développement des propriétés mécaniques d'une pâte de ciment en cours de prise grâce aux mesures de propagation d'ondes ultra-sons dans la matrice. En effet, le temps de parcours de l'onde dépend de l'état de la pâte, avec une propagation rapide à l'état fluide et lente à l'état durci. En pratique, l'impulsion ultrasonore est générée à la surface de l'échantillon par un émetteur, puis captée et enregistrée par un récepteur de l'autre côté de l'échantillon¹¹⁴. C'est une méthode d'analyse de routine dans l'industrie cimentaire qui permet d'évaluer rapidement l'impact des adjuvants lors de la formulation. Les mesures sont effectuées sur des mélanges de liants sans sable normalisé afin d'éviter la dilution du système et le changement de vitesse de prise dû à la présence de sable.

III.3 Mesure des variations dimensionnelles

Le mortier subit au cours de son durcissement une déformation volumique appelée retrait. Ce retrait peut être empêché, soit par la nature du système (équilibre entre les liants pour avoir une stabilité

dimensionnelle), soit par l'adhérence élevée entre le mortier et le support d'application. Ceci va alors créer des contraintes internes. Si ces contraintes générées par le retrait empêché sont supérieures aux valeurs de contraintes maximales supportées, le mortier va fissurer.

Il est primordial de connaître les mécanismes à l'origine des variations volumiques. La Figure 17 illustre les principaux retraits qui peuvent être décrits comme suit¹¹⁵⁻¹¹⁷:

Avant la prise :

- Retrait plastique : dessiccation du mortier avant sa prise ; évaporation de l'eau via la surface du mortier frais.
- Retrait chimique ou contraction de Le Chatelier : ce phénomène résulte directement des réactions d'hydratation du ciment. Le volume des agrégats hydratés est plus petit que le volume des agrégats anhydres.

Pendant et après la prise :

- Retrait endogène ou d'auto-dessiccation (sans échange d'eau vers l'extérieur) : le ciment continue de s'hydrater, ce qui assèche le réseau poreux et crée une dépression et donc un retrait.
- Retrait de dessiccation ou de séchage (échange d'eau avec l'extérieur) : échange d'humidité avec le milieu environnant. Ce retrait peut être mis en évidence lors de l'observation d'une perte de masse des éprouvettes s'effectuant lors des premiers jours après la gâchée.

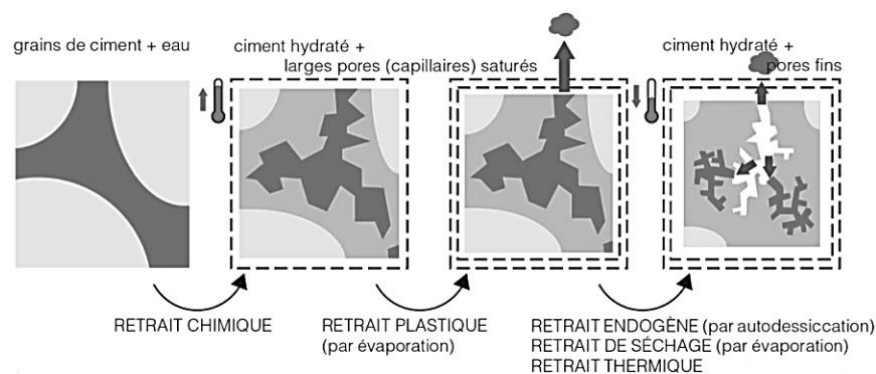


Figure 17 : Les différents types de retrait ¹¹⁸

Il existe d'autres types de retrait comme le retrait thermique dû à l'exothermie des réactions ou le retrait de carbonatation. Cependant, ils ont peu d'influence en comparaison avec les autres retraits précédemment mentionnés.

III.4 Microcalorimétrie isotherme

La réaction d'hydratation des ciments est une réaction exothermique et les flux de chaleurs dégagés peuvent être corrélés avec les réactions chimiques qui ont lieu pendant d'hydratation. Ces flux de chaleur sont examinés par calorimétrie isotherme¹¹⁹.

Cette méthode consiste à mesurer la puissance thermique (taux de chaleur) à des conditions de température constante.

Au cours de leur hydratation, les ciments génèrent une chaleur résultante des transformations chimiques et physiques ayant lieu dans la matrice cimentaire. La calorimétrie est une méthode efficace pour étudier et suivre ces transformations en suivant les flux de chaleur en résultant. Elle dispose de plusieurs avantages tels que la possibilité de mesure directe de la vitesse de production de chaleur qui peut à son tour renseigner sur la vitesse de la réaction. Mais elle présente également des limitations telles que la superposition des flux de chaleurs dans le cas de plusieurs phénomènes physiques et/ou chimiques ayant lieu au même instant.

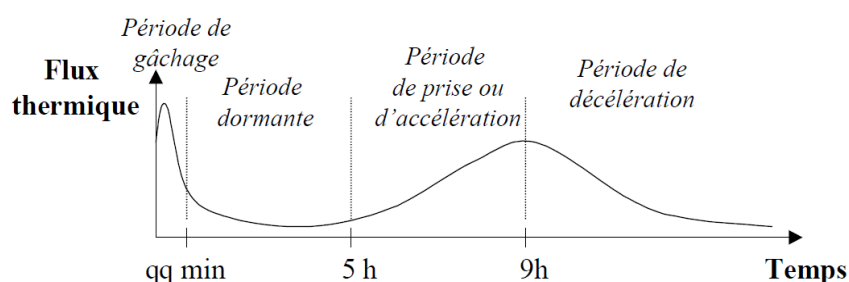


Figure 18 : Flux thermique dégagé par le ciment Portland lors de son hydratation¹⁰⁸

Les étapes d'hydratation du ciment Portland ont été largement étudiées dans la littérature par calorimétrie isotherme. Ce procédé peut être divisé en quatre phases bien définies. Dès le gâchage, le premier flux de chaleur est produit suite au mouillage des particules de ciment par l'eau et au début de dissolution des phases aluminates ayant des réactions d'hydratation exothermiques. Suite à ce mouillage et à la précipitation des premiers hydrates, une période dormante a lieu pendant quelques heures. Les phases silicates commencent alors à se dissoudre et enrichir le système en silicium, ainsi, les premiers germes de gel C-S-H ou C-A-S-H commencent à se former. Quand la précipitation des hydrates autour des grains s'accélère, la prise commence accompagnée d'un dégagement important de chaleur d'hydratation. Pendant la dernière étape qui peut durer plusieurs jours ou semaines, le flux de chaleur diminue significativement avec le ralentissement de la dissolution des phases anhydres résiduelles et la précipitation moins importante d'hydrates.

IV. Méthodes de caractérisation microstructurale

Différentes techniques de caractérisation peuvent être utilisées pour étudier les mécanismes de transformation de phase durant la prise des matériaux cimentaires comme la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage couplée à la microsonde de Castaing ou la Résonance Magnétique Nucléaire. Les applications de ces trois techniques à l'étude des matériaux cimentaires sont rappelées ci-après.

IV.1 La microscopie électronique à balayage couplée à la microsonde électronique de Castaing

La microscopie électronique à balayage permet l'observation des ciments à toutes les échelles allant des grains de phases anhydres de tailles micrométriques jusqu'aux plus petites particules d'une dizaine de nanomètres comme certaines phases hydratées.

Cette méthode offre une plage de grossissement allant de x20 à x50 000 pour examiner le ciment hydraté. Elle est utilisée sur des surfaces de fracture pour observer les phases hydratées telles que l'Ettringite et les C-S-H¹²⁰. En plus de fournir des renseignements détaillés sur la nature des phases présentes, leurs distributions spatiales et la microstructure du système grâce à des observations morphologiques et à un contraste de densité électronique, cette technique peut être combinée avec une analyse élémentaire précise par microsonde électronique de Castaing (EPMA, ou Analyse Microsonde Électronique par Sonde Castaing).

En effet, l'analyse par microsonde électronique de Castaing qui permet le dosage des éléments sur des échantillons de petite surface polie et métallisée, est une méthode adaptée aux études qualitatives et quantitatives des matériaux cimentaires¹²¹. Cette technique permet d'obtenir les images cartographiques de chaque élément chimique avec une résolution spatiale de 2 μm par pixel pour les cartes élémentaires de 512 par 512 pixels. En utilisant les images spécifiques de chaque élément, il est possible de construire une représentation quantitative de la répartition globale de ces éléments. Ensuite, en reliant la composition de chaque pixel de cette image à un diagramme ternaire sélectionné, il est possible de discerner et caractériser les diverses phases présentes.

La Figure 19 montre un exemple d'image chimique obtenue par cette technique pour une surface de fracture d'un échantillon de ciment Portland¹²².

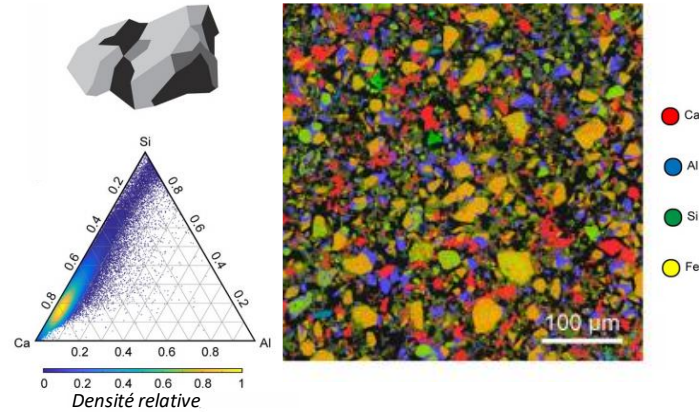


Figure 19 : diagramme ternaire de densité de pixels en fonction du Ca, Si et Al et carte minéralogique du ciment Portland ¹²²

À partir de l'image quantitative, il est possible d'obtenir un diagramme ternaire de densité de pixel pour trois éléments choisis, Ca, Si et Al, permettant d'identifier les différentes phases formées. Dans ce cas, les points associés à tous les pixels de l'image sont proches de l'axe Ca/Si et montrent un cluster intense proche du pôle Ca du diagramme ternaire, ce qui suggère la présence majoritaire de C-S-H et C-A-S-H faible en Al comme attendu pour un ciment Portland¹²².

IV.2 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est très souvent employée pour étudier les systèmes cimentaires^{123–127} puisqu'elle permet l'identification et la quantification des différentes phases cristallines présentes dans un mélange complexe. À partir des bases de données rassemblant les diffractogrammes caractéristiques (positions et intensités des raies de diffraction) d'un grand nombre de composés, il est possible d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon. Une détermination quantitative des proportions des phases présentes peut être obtenue par la méthode de Rietveld¹²⁸ qui consiste à modéliser complètement le diagramme de diffraction de poudre (positions, intensités, largeurs des raies) à partir de modèles cristallographiques structuraux pour chaque phase, en tenant compte de paramètres expérimentaux^{123–127}. Cette approche reste néanmoins délicate dans le cas de phases mal cristallisées présentant des pics de diffraction fortement élargis et ne permet pas d'obtenir des informations structurales sur les phases amorphes potentiellement présentes (absence de pic de diffraction).

Cette technique a été employée pour caractériser les clinkers et les mélanges cimentaires anhydres et plus spécifiquement le ciment Portland^{123–127}. La Figure 20 montre le diffractogramme d'un OPC anhydre¹²⁹ qui se décompose en diffractogrammes individuels de C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , du gypse et du quartz et qui permet de déterminer la quantité de chaque phase dans le mélange par la méthode de

Rietveld. Néanmoins, l'exactitude de cette quantification dépend de nombreux paramètres qui doivent être pris en compte (polymorphisme et choix des modèles structuraux, orientations préférentielles)¹²⁵.

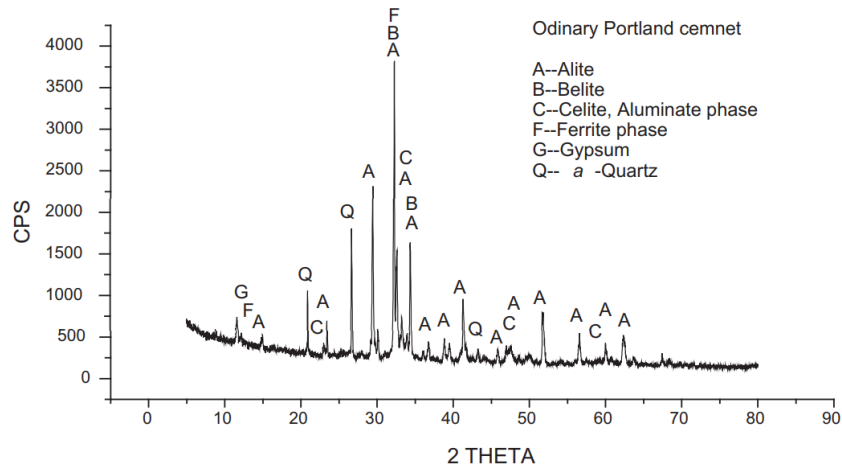


Figure 20 : diffractogramme du ciment Portland anhydre¹²⁹

Cette approche est également utilisée pour suivre l'évolution des réactions d'hydratation des pâtes cimentaires et caractériser la formation des phases hydratées au cours de la réaction^{123,127,130}.

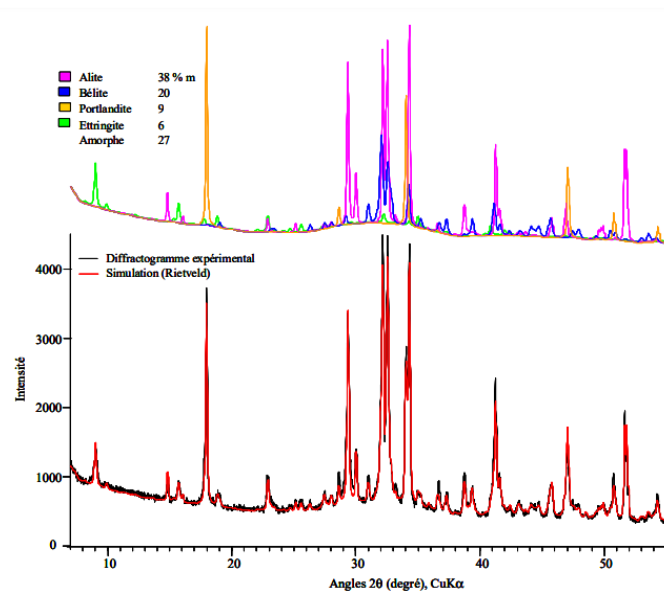


Figure 21 : Diffractogramme du ciment Portland hydraté pendant trois jours avec un rapport eau/ciment de 0.36 en noir et sa simulation en rouge qui se dissocie en alite, bélite, Portlandite, Ettringite et phases amorphes¹³¹

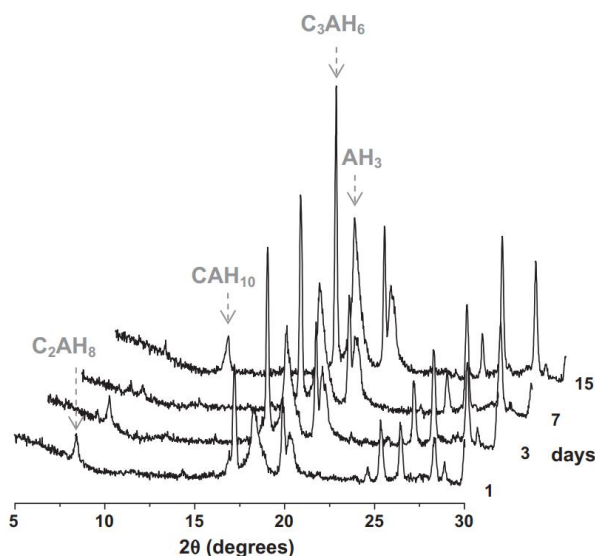


Figure 22 : Diffractogrammes du ciment d'aluminate de calcium hydraté entre 1 et 15 jours avec un ratio eau/ciment égal à 0,3¹³²

A titre d'exemple, la Figure 21 montre le diffractogramme du ciment Portland hydraté pendant trois jours avec un rapport eau/ciment de 0.36¹³¹. Il permet de mettre en évidence la consommation des phases anhydres de départ et la formation de phases hydratées cristallines comme la Portlandite et l'Ettringite. La simulation du diffractogramme indique également la présence d'une quantité importante de phase amorphe ou mal cristallisée qui est associée aux C-S-H. La Figure 22 illustre le suivi par DRX de la cinétique d'hydratation entre 1 et 15 jours d'un CAC. Elle permet clairement d'observer quantitativement la formation successive des hydrates d'aluminate de calcium et la transformation de C_2AH_8 (qui se forme à jeune âge) en C_3AH_6 et AH_3 qui sont plus stables.

IV.3 La résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide est également largement employée pour étudier les phases anhydres cimentaires et les produits d'hydratation des ciments. C'est une technique d'analyse non destructive et quantitative qui permet de caractériser la structure locale des matériaux cristallins ou amorphes. C'est également une méthode sélective qui permet d'observer spécifiquement la réponse d'un isotope possédant un spin nucléaire non-nul. Un grand nombre d'isotopes actifs en RMN sont présents dans les matériaux cimentaires comme ^{29}Si , ^{27}Al ou 1H , et le développement de méthodes comme la rotation à l'angle magique^{133,134} (MAS), qui permet d'obtenir des spectres de haute résolution pour les solides, en a rapidement fait une technique de choix pour caractériser leurs structures^{24,135}. Les propriétés des noyaux étudiés dans ce travail sont listées dans le tableau suivant¹³⁶.

Isotope	Spin I	Abondance naturelle	Q	Rapport gyromagnétique γ	Fréquence de Larmor
^1H	$\frac{1}{2}$	99.9885	-	26.75	850.03
^{27}Al	$\frac{5}{2}$	100	0.146	6.97	221.67
^{29}Si	$\frac{1}{2}$	4.7	-	5.32	169.01

Tableau 6 : Spin nucléaire I, rapport gyromagnétique γ ($10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$), abondance naturelle (%), moment quadripolaire Q^{137} pour des noyaux de spin $> 1/2$, et fréquence de Larmor (MHz) pour un champ B_0 de 850 MHz¹³⁶.

Dans le cas des noyaux dilués de spin $\frac{1}{2}$ comme ^{29}Si , la rotation à l'angle magique permet d'éliminer les élargissements liés aux interactions anisotropes (anisotropie de déplacement chimique) et d'obtenir des spectres de haute résolution. Pour des vitesses de rotation suffisamment élevées, les spectres MAS sont alors constitués de raies isotropes dont la position, indépendante de la vitesse de rotation, donne le déplacement chimique isotrope de chaque environnement local (i.e. chaque site cristallographique). Dans le cas de phases hydratées, il peut être adéquat d'utiliser des méthodes de découplage protonique afin d'éliminer les élargissements de raie résiduels liés aux interactions dipolaires hétéronucléaires ^1H - ^{29}Si .

Dans le cas des noyaux de spin supérieur à $\frac{1}{2}$ comme ^{27}Al , les spectres de rotation à l'angle magique sont plus complexes et rassemblent les signatures des 2I transitions. Tant que l'interaction quadripolaire reste faible, elle ne donne lieu qu'à des perturbations de premier ordre qui n'affectent pas la transition centrale $\langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle$. On obtient alors un spectre MAS résolu présentant pour chaque environnement local une raie intense associée à la transition centrale et des peignes de bandes de rotations correspondant aux transitions satellites qui sont affectées par les termes quadripolaires de premier ordre.

Pour de fortes interactions quadripolaires, il est nécessaire de prendre en compte les effets de second ordre qui ne sont pas complètement moyennés par la rotation à l'angle magique. Ceci conduit à des élargissements supplémentaires qui affectent l'ensemble des transitions et dans ces conditions, seule la transition centrale reste souvent facilement observable. Ces élargissements de second ordre quadripolaire sont inversement proportionnels au champ principal, et l'utilisation de champs magnétiques élevés permet d'accroître la résolution des spectres MAS. Les paramètres de déplacement chimique et de couplage quadripolaire associés à chaque environnement local sont obtenus à partir de la modélisation de la transition centrale ou de l'ensemble des transitions sur les spectres MAS. Il est également possible d'utiliser les méthodes de corrélations MQ-MAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning)¹³⁸⁻¹⁴⁰ ou ST-MAS (Satellite Transition Magic Angle Spinning)^{141,142} qui

permettent d'éliminer les effets d'élargissements de second ordre quadripolaire dans un spectre à deux dimensions et d'obtenir un spectre isotrope avec une résolution accrue.

En revanche, pour ^1H , les spectres MAS des matériaux cimentaires sont souvent peu informatifs en raison de la faible gamme de déplacement chimique du proton, à la présence de forts couplages dipolaires homonucléaires ^1H - ^1H pour les phases hydrates, et à la présence du signal des molécules d'eau dans la porosité du système.

Il faut mentionner que la présence d'éléments paramagnétiques (comme Fe^{3+}) dans les matériaux cimentaires peut conduire à certaines limitations. En effet, les interactions entre spins nucléaires et impuretés paramagnétiques conduisent à une importante diminution du temps de relaxation longitudinal T_1 et à des élargissements de raies qui entraînent une perte de résolution spectrale, et qui peuvent même rendre inobservable une partie du signal^{143,144}. Ces effets doivent être pris en compte lors de la quantification des phases par RMN de $^{29}\text{Si}^{83}$ ou de $^{27}\text{Al}^{144}$ et ils peuvent être problématiques dans l'étude de ciments Portland gris contenant du C_4AF . De ce fait, les études par RMN sont généralement plus riches dans le cas des systèmes cimentaires ne contenant pas de fer comme les ciments Portland blancs.

Les gammes de déplacement chimique isotrope de ^{29}Si et ^{27}Al associés aux différents environnements locaux du silicium et de l'aluminium rencontrés dans les silicates, aluminates, aluminosilicates anhydres et hydratés sont connues et rappelées sur la Figure 23²⁴. On distingue les différents types de tétraèdres SiO_4 en utilisant la notation Q_n où n correspond au nombre d'atomes d'oxygène pontant deux tétraèdres. Les unités Q_0 correspondent à des tétraèdres SiO_4 isolés, les Q_1 à des tétraèdres de fin de chaîne, les Q_2 à des groupements de milieu de chaîne et les Q_3 et Q_4 à des groupements de branchement. Pour ces environnements, le remplacement d'un atome d'oxygène pontant par un non-pontant conduit à un déplacement des pics isotropes d'environ 10 ppm. De manière similaire, la substitution d'un tétraèdre SiO_4 par un tétraèdre AlO_4 dans la seconde sphère de coordinence de Si induit un déplacement des pics isotropes caractéristiques de presque 5 ppm. Dans ce cas, on utilise la notation $\text{Q}_n(\text{mAl})$ pour distinguer les différents types d'environnements où m indique le nombre de tétraèdres AlO_4 liés à Si. Dans le cas de ^{27}Al , les différents types de coordinence adoptés par l'aluminium (IV, V et VI) donnent lieu à des gammes de déplacements chimiques spécifiques. Comme pour le silicium, le nombre d'atomes d'oxygène pontant et le nombre de liaisons Al-O-Si influencent le déplacement chimique des unités AlO_4 , mais conduisent à des variations plus faibles, respectivement d'environ 7 et 3 ppm¹⁴⁵.

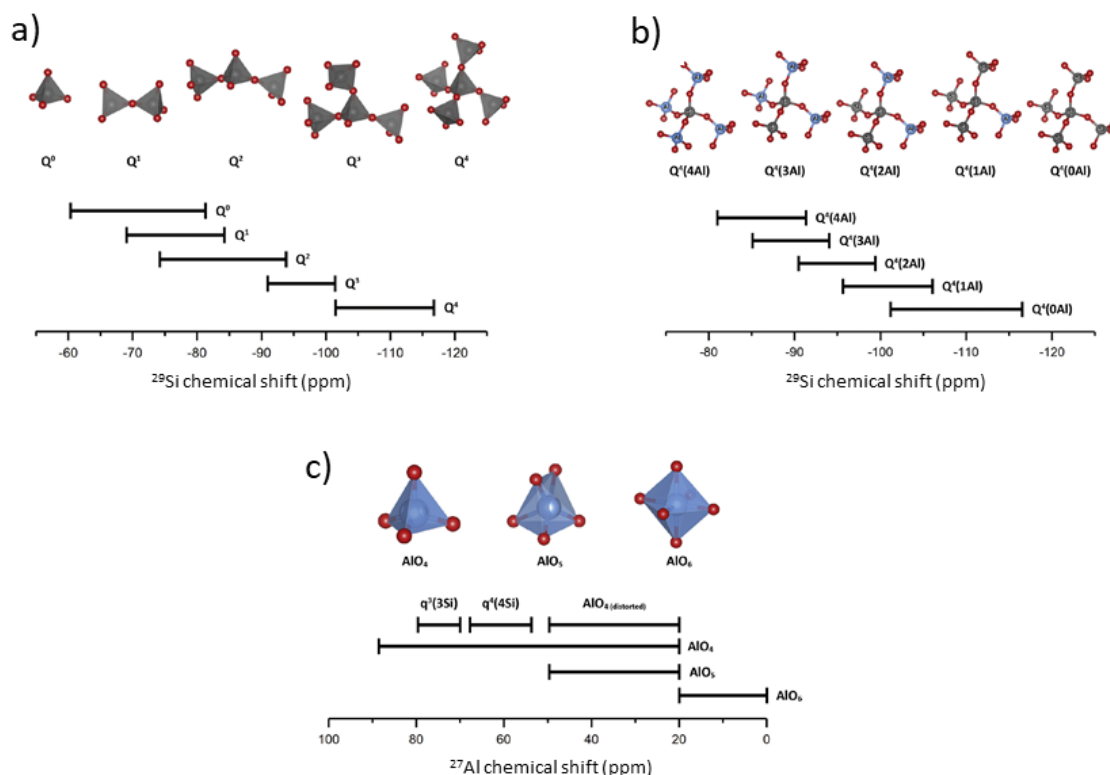


Figure 23 : (a-b) Gammes de déplacement chimique de ^{29}Si et (c) de ^{27}Al pour les différents types d'environnements locaux du silicium et de l'aluminium rencontrés dans les silicates et aluminosilicates. Adapté d'après Walkley²⁴.

IV.3.1 RMN de ^{29}Si dans les matériaux cimentaires

Les expériences RMN MAS ^{29}Si et CP-MAS $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si ont été enregistrées sur un spectromètre RMN Bruker Avance I (9.4 T) 400MHz à la fréquence de Larmor de 79,4MHz. Les échantillons finement broyés sont placés dans les rotors de 4mm de diamètre et mis en rotation à l'angle magique à une fréquence de 10 kHz. Les spectres sont acquis avec un délai de recyclage de 30s et des nombres de scan variables, mais permettant d'avoir un bon rapport signal sur bruit. Les déplacements chimiques ont été référencés au tétraméthylsilane (TMS, $\delta^{29}\text{Si} = 0$ ppm).

La simulation des spectres a été possible en utilisant fNMR¹⁴⁶ développé par T. Charpentier au CEA/NIMBE et le logiciel DMfit¹⁵⁸ et en se référant aux nombreuses études des matériaux cimentaires par RMN MAS du ^{29}Si aussi bien anhydres qu'hydratés.

Le ciment Portland est particulièrement l'un des ciments les plus largement étudiés. Poulsen et al¹⁴⁷ ont quantifié les proportions d'alite et de bélite dans ce dernier par RMN de ^{29}Si . Comme illustré sur la Figure 24, il est possible de distinguer les signatures de ces différentes phases : pour les polymorphes MI et MIII de l'alite, on observe des signaux élargis sur les gammes de -69 à -75 ppm et de -66 à -78 ppm correspondant à la présence d'un grand nombre de sites cristallographiques, alors que pour β -

C₂S on observe un pic unique caractéristique à -71.3 ppm. Il est également possible d’observer une signature de γ-C₂S à -73¹⁴⁸ ppm présent en faible quantité.

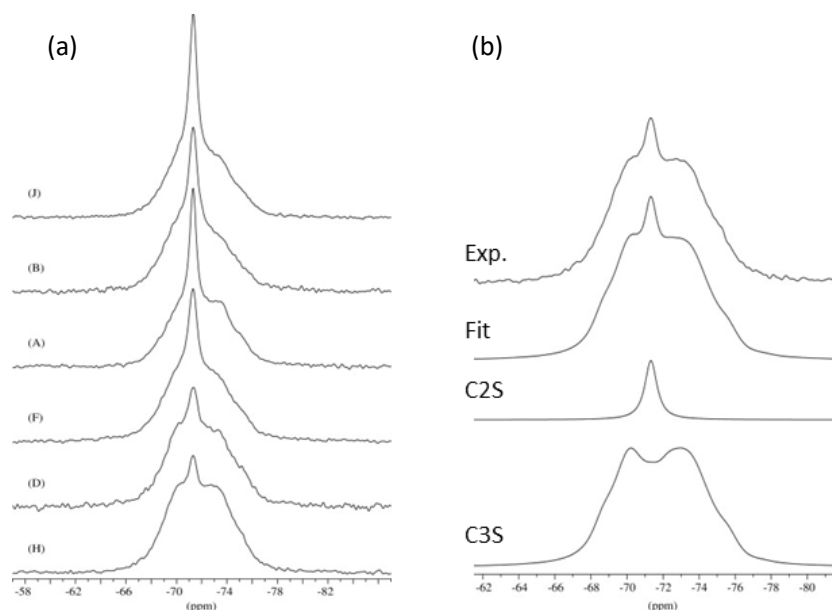


Figure 24. (a) Spectre de RMN ²⁹Si MAS (9,4 T, Vr= 13,0 kHz) de ciments Portland avec des teneurs variables en alite et bélite¹⁴⁷. (b) Décomposition du spectre MAS ²⁹Si d’un ciment Portland avec les contributions individuelles d’alite (MI et MIII) et de bélite¹⁴⁷

A cause de leur faible cristallinité, il est difficile de caractériser par DRX les phases C-S-H et C-A-S-H formées lors de la prise. Comme la RMN permet d’obtenir des informations sur la structure locale de systèmes peu cristallisés, désordonnés ou amorphes, elle est largement employée pour caractériser la structure de ces phases hydratées. La Figure 25 montre le spectre MAS ²⁹Si d’un C-S-H de synthèse (avec un rapport Ca/Si=0.8) dans le cadre de l’étude réalisée par Klur et al.¹⁴⁹ permettant de mettre en évidence différents types d’unités silicates en accord avec les modèles structuraux dérivant de la tobermorite. Le pic intense à -85.3 ppm et les deux pics à -83.9 et -82.1 correspondent respectivement aux unités Q_{2p} et Q_{2b} du motif « dreierketten ». On observe également un pic à -78.9 ppm indiquant des unités de fin de chaîne (Q₁) et des signaux de plus faibles intensités à -91.5 ppm attribués aux unités Q₃ pontant deux chaînes de tétraèdres dans l’interfeuillet et à -87.3 ppm attribués aux unités Q_{2p} adjacentes aux Q₃¹⁴⁹.

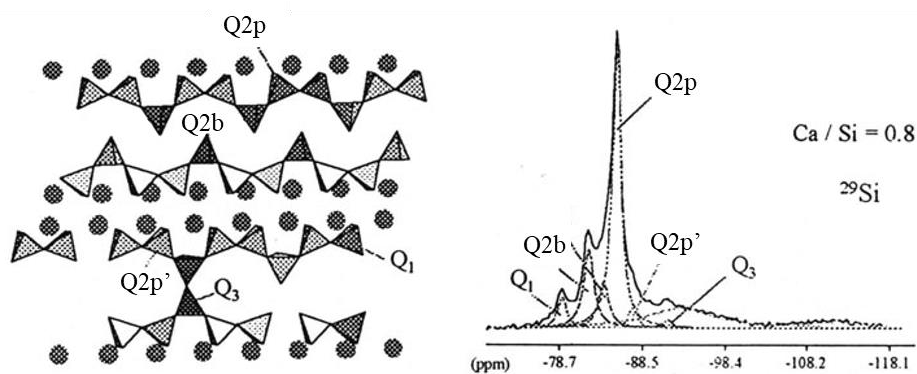


Figure 25 : Spectre RMN MAS ^{29}Si d'un C-S-H synthétique avec un rapport $\text{Ca}/\text{Si} = 0.8$ et sa simulation. Les différents types d'environnement associés aux différents pics mis en évidence sont représentés schématiquement¹⁴⁹

La structure des phases C-S-H formées et leur degré de réticulation dépendent du rapport Ca/Si et donc de la concentration d'hydroxyde de calcium dans la solution aqueuse. Pour des rapports Ca/Si faibles, elle est formée de longues chaînes de tétraèdres Q_2 réticulées entre-elles dans l'interfeuillelet alors que pour des rapports relativement élevés (environ 1,7) elle est constituée de courtes chaînes de tétraèdres¹⁵⁰. Les structures de ces phases deviennent plus complexes en présence d'aluminium provenant de C_3A dans le cas du ciment Portland ou d'autres phases aluminates dans le cas de mélange de liants, puisque l'aluminium peut être incorporé dans les C-S-H pour former des C-A-S-H¹⁰³. Dans ce cas, la structure des C-A-S-H est influencée à la fois par les rapports Ca/Si et Al/Si .

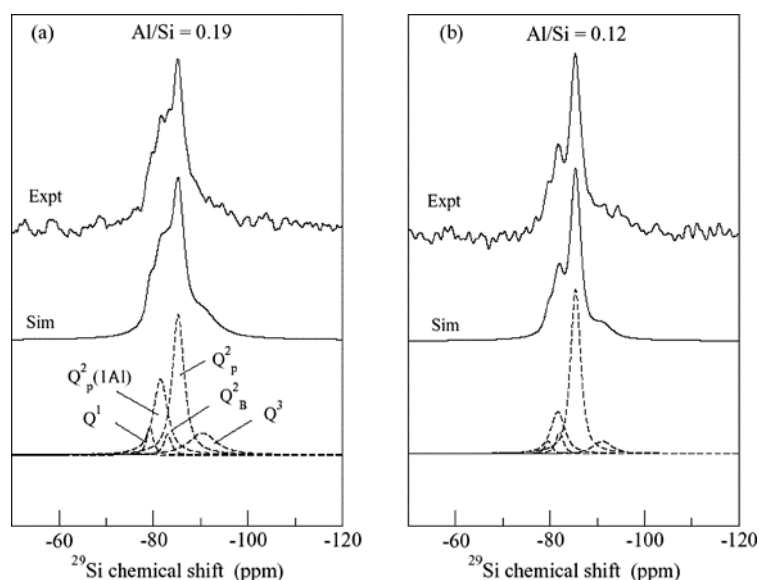


Figure 26 : Spectre RMN MAS ^{29}Si de C-A-S-H synthétiques avec un rapport $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al}) = 0.7$ et des rapports Al/Si de 0.19 et 0.12 et leurs modélisations. Les pics associés aux différents environnements de Si mis en évidence sont indiqués en dessous¹⁵¹.

De nombreuses études par RMN du ^{29}Si ont examiné la nature de l'incorporation de l'aluminium dans les C-A-S-H et elles ont montré une substitution préférentielle du Si par Al dans les sites Q_{2b} des motifs « dreierketten » de la structure¹⁵¹⁻¹⁵⁴. La Figure 26 montre les spectres ^{29}Si de C-A-S-H synthétiques

avec un rapport $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})=0.7$ et différentes teneurs en aluminium. A partir de la quantification des différentes unités Q_1 , Q_2 , $Q_2(\text{Al})$ et Q_3 , on peut déterminer la longueur moyenne des chaînes de tétraèdres et le rapport $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Si}$ suivant les deux équations ci-dessous¹⁵⁴ :

$$MCL_{\text{aluminosilicate}} = \frac{2[Q_1 + Q_2 + \frac{3}{2}Q_2(\text{Al})]}{\frac{1}{2}Q_1} \quad \text{Équation 29}$$

$$\frac{\text{Al}^{\text{IV}}}{\text{Si}} = \frac{\frac{1}{2}Q_2(\text{Al})}{[Q_1 + Q_2 + Q_2(\text{Al})]} \quad \text{Équation 30}$$

Dans le cadre du suivi de l'hydratation du ciment Portland, il est possible d'évaluer quantitativement par RMN du ^{29}Si la consommation des phases C_2S et C_3S et la formation des phases C-S-H⁸⁴. La Figure 27 montre le spectre MAS ^{29}Si d'un ciment Portland hydraté sur lequel les signaux de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ et $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ à des déplacements chimiques isotropes de -71 et -73 ppm sont bien identifiés, ainsi que les signatures plus larges entre -79 et -84 ppm correspondant aux unités Q_1 , $Q_2(\text{Al})$ et Q_2 des C-A-S-H. On peut noter la disparition quasi complète du signal complexe associé à C_3S , en accord avec sa plus forte réactivité. On peut néanmoins mettre en évidence une faible quantité résiduelle de cette phase en utilisant le contraste de temps de relaxation longitudinale (T_1) du silicium entre les différentes phases et en comparant les spectres acquis avec des temps de recyclage différents pour exacerber le signal résiduel de C_3S .

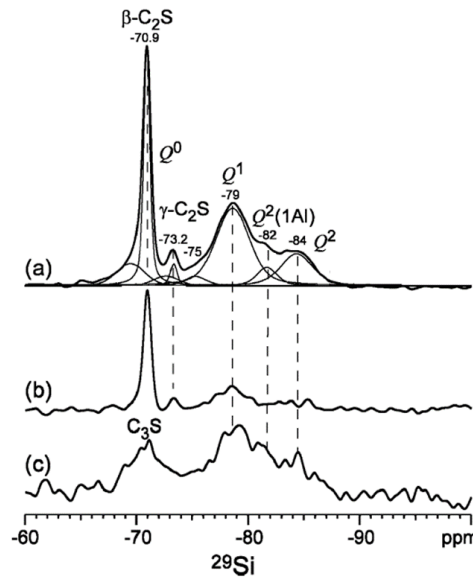


Figure 27 : Spectres RMN MAS ^{29}Si de ciment Portland blanc hydraté. (a) Spectre MAS ^{29}Si enregistré avec un temps de recyclage de 60 s et (b) avec un temps de recyclage de 10 s qui supprime les signaux de C_3S et d'une majorité des espèces CSH, produisant des signaux provenant principalement de l'espèce C_2S ; et (c) le spectre de différence entre (a) et (b). La déconvolution du spectre expérimental est indiquée en (a), sur la base des signaux résolus en (b) et (c)⁸⁴

Des études plus récentes de Yang et al.¹⁵⁵ et Li et al.¹⁵⁶ des C-A-S-H par polarisation croisée CP $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ (détection sélective des sites Si avec des protons H voisins) ont montré la présence d'un signal à -76,0 ppm. Dans ces expériences, les intensités des résonances obtenues ne sont pas proportionnelles à

l'abondance relative des différentes espèces Q_n dans l'échantillon, ils sont fortement dépendants de l'interaction dipolaire $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$. Le signal situé entre -73 et -76,0 ppm a été attribué aux unités monomères hydroxylés notés QH_0 , sites $(\text{HO})_x\text{SiO}_{4-x}$. Ce signal n'est pas résolu dans les spectres RMN MAS ^{29}Si , mais il est fortement amplifié par les expériences de polarisation croisée.

IV.3.2 RMN de ^{27}Al dans les matériaux cimentaires

Lors de notre étude, les spectres ^{27}Al ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Advance III (20,0T) 850MHz fonctionnant à une fréquence de Larmor de 195,5 MHz.

Les échantillons, sous forme de poudre finement broyée, sont conditionnés dans les rotors de 2,5 mm de diamètre et mis en rotation à l'angle magique à une fréquence de 30 kHz. L'angle d'impulsion appliqué est de $\pi/18$ pour une durée de 0,5 μs avec un délai de recyclage d'une seconde et un minimum de 1024 balayages pour avoir des spectres quantitatifs. Les déplacements chimiques ont été référencés à un échantillon externe d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol L^{-1} dans HNO_3 , 1 mol L^{-1} . En plus des spectres RMN 1D MAS quantitatifs, ^{27}Al Zf MQ-MAS¹⁵⁷ fournissant des spectres 2D à très haute résolution ont également été acquis sur le même spectromètre tandis que des expériences de polarisation croisée CP $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$, permettant l'observation sélective des Al dans les phases hydratées, ont été réalisées à l'aide d'un Bruker 750 AVANCE III (17,6 T). Les spectres obtenus sont ensuite simulés avec le logiciel DMfit¹⁵⁸.

Comme mentionné précédemment, l'aluminium-27 ($I = 5/2$) est soumis à l'interaction quadripolaire qui conduit à des élargissements supplémentaires sur les spectres MAS. Avec l'accroissement des champs magnétiques (20,0 et 17,6 T) et des fréquences de rotation à l'angle magique disponibles, ainsi que le développement de méthodes à haute résolution comme le MQ-MAS, la résonance magnétique nucléaire du ^{27}Al est désormais privilégiée en tant que technique pour caractériser une variété de matériaux. En ce qui concerne les matériaux cimentaires, cette technique peut être utilisée pour identifier les phases présentes et analyser en détail leurs structures.

A titre d'exemple, le spectre ^{27}Al MAS de la phase aluminat C_3A du ciment Portland est représenté sur la Figure 28¹⁵⁹. Il met en évidence deux résonances, avec des formes de raie caractéristiques des effets quadripolaires de second ordre et des déplacements chimiques isotropes de 79,5 et 78,2 ppm, correspondant aux deux sites d'aluminium tétraédriques inéquivalents dans la structure¹⁵⁹.

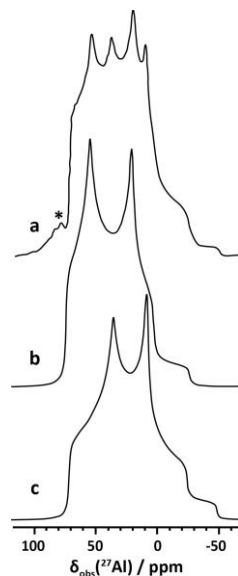


Figure 28 : Spectres RMN ^{27}Al MAS (9,4 T, $\nu_R=18,0$ kHz) de C_3A cubique ($3\text{CaO},\text{Al}_2\text{O}_3$): (a) résonance de la transition centrale. (b) et (c) simulations pour chacun des deux sites AlO_4 . * Résonances des transitions satellites¹⁵⁹

Du fait de sa forte abondance et de son rapport gyromagnétique élevé, l'aluminium-27 bénéficie d'une forte sensibilité RMN et peut être utilisé pour étudier la faible présence d'aluminium en substitution du silicium dans les phases silicatées. C'est une information importante qui permet d'apporter des corrections au modèle de Bogue¹⁶⁰ basé sur l'analyse chimique en pourcentage d'oxydes¹⁶¹. Le spectre ^{27}Al MAS d'un échantillon de C_3S monoclinique présenté sur la Figure 29 montre ici la présence d'unités AlO_4 en substitution des tétraèdres SiO_4 isolés de la structure⁹⁰.

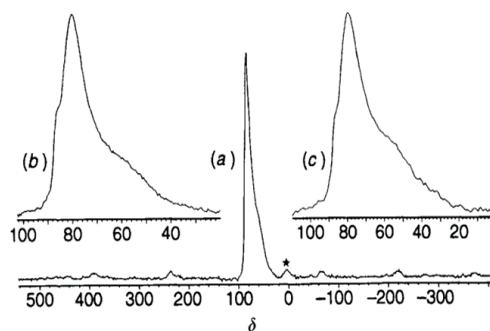


Figure 29 : (a) Spectre RMN ^{27}Al de C_3S monoclinique enregistré à 9,4T, $\nu_R=15,5$ KHz (rotor 4 mm) et (b) zoom sur la transition centrale des unités AlO_4 (c) Transition centrale observée à 7,1 T ($\nu = 8,0$ kHz, rotor de 7 mm)⁹⁰

Comme rappelé auparavant, la présence d'ions paramagnétiques peut limiter fortement la sensibilité de cette méthode. La Figure 30 montre l'effet de la teneur en Fe^{3+} sur les spectres ^{27}Al MAS de solutions solides C_4AF qui peut rendre le signal quasiment inobservable¹⁴⁴.

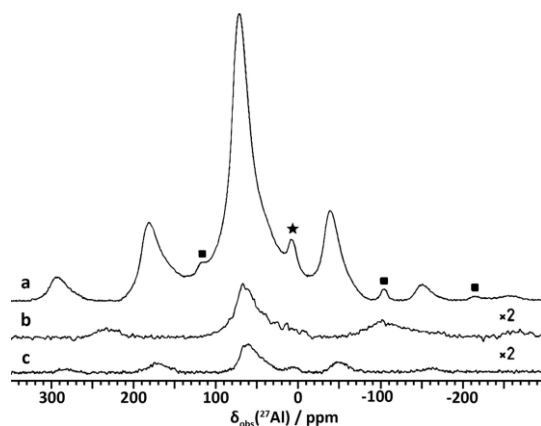


Figure 30 : Spectres RMN ^{27}Al MAS (9,4 T) des C_4AF synthétiques (a) $\text{Ca}_2\text{Al}_{1.33}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_5$, (b) $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ et (c) $\text{Ca}_2\text{Al}_{0.93}\text{Fe}_{1.07}\text{O}_5$ acquis en utilisant 18000 et 76000 scans, $\nu_R = 11.6$ kHz, 17.5 KHz et 11.5 KHz respectivement. L'astérisque et les carrés en (a) indiquent la transition centrale et des bandes de rotation pour le site Al_{VI} ¹⁴⁴

Le gain de résolution sur les spectres ^{27}Al MAS apporté par l'augmentation du champ magnétique est illustré sur la Figure 31 qui montre les spectres ^{27}Al d'un ciment Portland hydraté pendant 12 semaines enregistrés à différents champs magnétiques. L'utilisation d'un champ magnétique intense de 21.1 T permet de résoudre clairement les signatures des différentes phases hydrates formées, dans lesquelles l'aluminium est en coordinence octaédrique¹⁰².

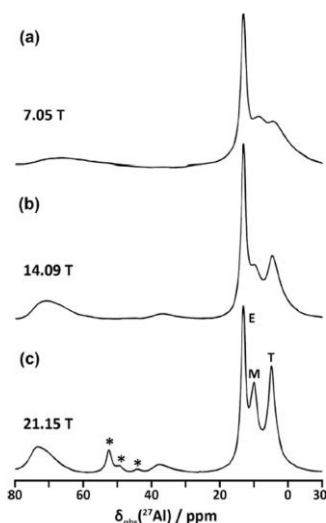


Figure 31 : Spectres RMN ^{27}Al MAS de la transition centrale pour le ciment Portland blanc hydraté pendant 12 semaines enregistrés à (a) 7,05 T ($\nu_R = 13,0$ kHz), (b) 14,09 T ($\nu_R = 13,0$ kHz) et (c) 21,15 T ($\nu_R = 9,5$ kHz). Les bandes de rotation sont indiquées par *. Les résonances de la transition centrale de l'Ettringite, du monosulfoaluminate et de l' AH_3 sont indiquées par E, M et T¹⁰²

On notera cependant que sur ces spectres les deux résonances associées aux deux sites cristallographiques Al_{VI} de l'Ettringite ne sont pas résolues. Ces deux environnements d'Al, avec des déplacements chimiques isotropes (13,1 et 13,5 ppm) et des constantes de couplage quadripolaire très proches (0,39 et 0,34 MHz) ont pu être observés dans des échantillons d'Ettringite synthétique en utilisant la méthode MQ-MAS ou un champ magnétique encore plus élevé comme illustré sur la Figure 32¹⁶². Ceci illustre l'importance de l'emploi de champ magnétique élevé et des méthodes de haute

résolution pour l'étude des noyaux quadripolaires tel que ^{27}Al . Les phases AFm appartenant à la famille des LDH (Layered Double Hydroxides) ont été également étudiées par RMN de ^{27}Al . En raison de la grande similarité structurale, ces phases ont toutes des signaux très proches entre 10 et 12 ppm¹⁶³ et on observe généralement un fort chevauchement des signatures du monosulfoaluminate et du monocarboaluminate. Dans ce cas, il a aussi été montré qu'il est possible d'augmenter légèrement la résolution des spectres ^{27}Al en utilisant un champ magnétique plus élevé (23.3T)¹⁶².

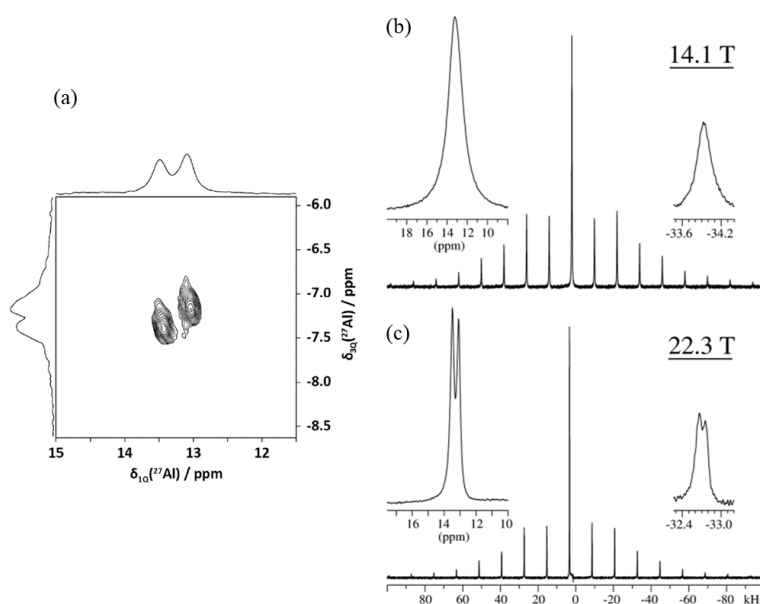


Figure 32 : (a) Spectre RMN ^{27}Al MQ-MAS (23,3 T, $\nu_R = 15$ kHz, température de l'échantillon 5°C) de l'Ettringite montrant deux sites Al^{VI} distincts, (b) et (c) Spectres RMN ^{27}Al MAS des transitions centrale et satellite pour l'Ettringite obtenus à 14,1 T (b) et 22,3 T (c) $\nu_R = 12,0$ kHz. Zoom sur la transition centrale (à gauche) et une bande de rotation des transitions satellites (à droite)¹⁶²

Les mécanismes d'incorporation de l'aluminium dans des phases C-A-S-H synthétiques ou résultants de l'hydratation du ciment Portland ont été également largement étudiés par RMN de ^{27}Al ^{104,105,151,164}. Elles ont montré que l'aluminium s'incorpore très majoritairement sous la forme tétraédrique et occupe préférentiellement les sites Q_{2b} des motifs « dreierketten », la charge de ces unités AlO_4 étant compensée par des cations Ca^{2+} , Na^+ ou encore des protons H^+ dans l'interfeuillelet^{104,105,151,164}. Ces environnements d'Al donnent lieu à un déplacement chimique d'environ 66 ppm qui peut augmenter lorsque la charge de ces AlO_4 est compensée par des Al_{VI} ou Al_{V} présents dans l'interfeuillelet¹⁰⁴.

Contrairement au cas du ciment Portland, les études par RMN des CAC sont plus restreintes. Pourtant, la RMN de ^{27}Al apparaît comme une technique pertinente pour caractériser ces systèmes. La Figure 33 montre la signature caractéristique de CA_2 ¹⁶⁵. Sur ce spectre ^{27}Al MAS, on peut distinguer clairement les deux sites cristallographiques AlO_4 de la structure, caractérisés par des déplacements chimiques et des couplages quadripolaires spécifiques¹⁶⁵.

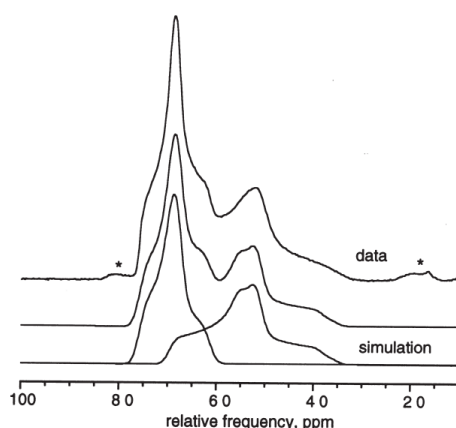


Figure 33 : Spectre RMN MAS ^{27}Al du CA_2 enregistré à 18,8 T, avec sa simulation montrant les deux sites Al distincts. Les astérisques montrent les bandes de rotation¹⁶⁵

L'étude de l'hydratation de CA et du mélange $\text{CA}+\text{CA}_2$ par RMN de ^{27}Al (cf. Figure 34) illustre bien ces potentialités¹⁶⁶. Sur les spectres ^{27}Al MAS, les signatures des phases anhydres CA et CA_2 , dont les structures contiennent uniquement des unités AlO_4 , sont bien distinctes des signaux des phases hydrates formées, dans lesquelles l'aluminium est en coordinence octaédrique. Sur ces spectres obtenus à un champ magnétique de 11.7 T, on distingue difficilement les signaux des phases C_3AH_6 et AH_3 qui ont des déplacements chimiques proches, ce qui rend la quantification délicate. Mais la résolution spectrale peut être améliorée à plus haut champ magnétique.

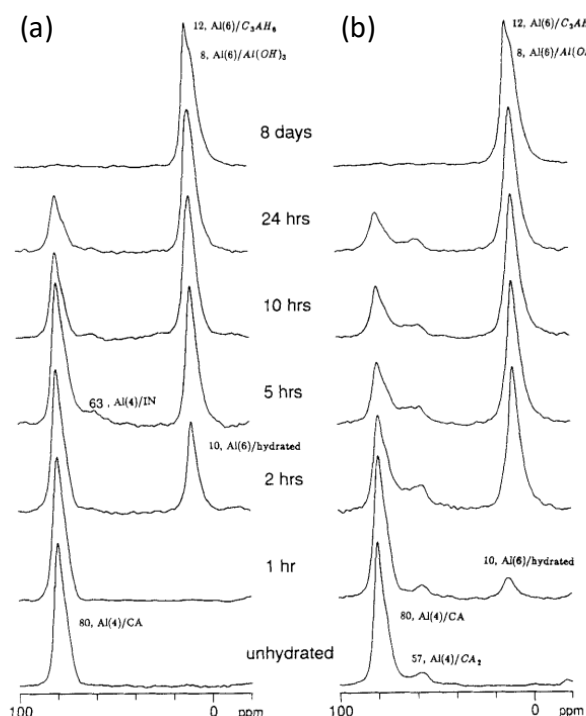


Figure 34 : Spectres RMN MAS ^{27}Al du CA (a) et du mélange $\text{CA}+\text{CA}_2$ (b) anhydres et hydratés à 50°C entre 1 heure et 8 jours¹⁶⁶

De plus de la possibilité d'étude des phases aluminates anhydres et hydratées, il est également possible d'examiner les environnements des phases aluminosilicates hydratées.

Les travaux de Yang et al.¹⁵⁵ ont montré que des résonances d'aluminium à 74 et 68 ppm peuvent être observées et sont attribuées à l'aluminium tétraédrique dans les sites de pontage des chaînes de silicate¹⁶⁷, tandis que la résonance mineure à 61 ppm est attribuée à la Stratlingite¹¹¹. Il faut noter que cette dernière détient un deuxième signal dans la zone des aluminiums octaédriques à 10,2ppm^{19,111}.

Pour conclure, les tableaux 7 et 8 ci-dessous rassemblent les valeurs de déplacements chimiques isotopes ²⁹Si et ²⁷Al, ainsi que les constantes de couplage quadripolaire de ²⁷Al, reportées dans la littérature et associées aux différents environnements du silicium et de l'aluminium dans les phases cimentaires anhydres et hydrates d'intérêt dans ce travail.

phase	Noyau	Site	Coordinnence	δiso (ppm)	C _Q (MHz)	Champ magnétique (T)
CA	²⁷ Al	Al ^{IV}	4	81.9	2.5	9.4 et 11.7 ¹⁶³
				83.8	2.6	
				86.2	2.6	
				82.7	3.3	
				81.6	3.3	
				81.2	4.3	
CA ₂	²⁷ Al	Al ^{IV}	4	75.5	6.25	
				69.5	9.5	
C ₃ S	²⁷ Al	Al ^{IV}	4	80 à 91	3.5	7.1 – 9.4 ⁹⁰
	²⁹ Si	M _I Q ₀	4	-69 à -75	-	9.4 ¹⁴⁷
		M _{III} Q ₀	4	-66 à -78	-	
C ₂ S	²⁷ Al	Al ^{IV}	4	96	7.1	7.1 – 9.4 ⁹⁰
	²⁹ Si	Q ₀	4	-71.3	-	9.4 ^{147,148}
		Q ₀	4	-73	-	
C ₃ A	²⁷ Al	Al ^{IV}	4	79.5	8.7	9.4 ¹⁶³
				78.2	9.3	

Tableau 7 : Déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}) de ²⁷Al et ²⁹Si et constantes de couplage quadripolaire de ²⁷Al (C_Q) reportés dans la littérature pour les phases anhydrides

phase	Noyau	Site	Coordinnence	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	Champ magnétique (T)
Ettringite	^{27}Al	Al^{VI}	6	13.1	0.39	22.3^{162}
		Al^{VI}	6	13.5	0.33	
AFm	^{27}Al	Al^{VI}	6	10.2 – 11.8	1.7 – 1.8	9.4^{163}
Hydrogrenat C_3AH_6	^{27}Al	Al^{VI}	6	12,3	0.7	9.4^{163}
Stratlingite	^{27}Al	Al^{IV}	4	61*	-	$9.4^{111,168}$
		Al^{VI}	6	10*	-	
	^{29}Si	$\text{Q}_2(2\text{Al}) / \text{Q}_2(1\text{Al})$	4	-82.5 ± 1	-	
		$\text{Q}_2 / \text{Q}_2(1\text{Al})$	4	-86.5 ± 1	-	
		$\text{Q}_3(1\text{Al})$	4	-91 ± 1	-	
C-S-H Et/ou C-A-S-H	^{27}Al	Al^{IV} (q^2 charge compensée par cations Ca^{2+} , Na^+ ou H^+)	4	66*	-	$9.4 - 17.5^{104,164}$
		Al^{IV} (q^2 charge compensée par Al^{V} ou Al^{VI})	4	74.6	4.5	17.5^{104}
		Al^{IV} (q^3)	4	60	4.1	$9.4 - 11.7 -$ $14.1^{101,104,105}$
	^{29}Si	QH_0	4	-76,0	-	9.4^{155}
		Q_1	4	-80 ± 2	-	$7.1 - 9.4^{169}$
		Q_2	4	-85 ± 2	-	$7.1 - 9.4^{169}$
		$\text{Q}_2(1\text{Al})$	4	-80 ± 2	-	$9.4 - 14.1^{170-172}$
		Q_{2b}	4	-83.4	-	$9.4 - 11.7 -$ $17.5^{103,104,164}$
		Q_{2p}	4	-85.3	-	$9.4^{103,104,164}$
		$\text{Q}_{2p}(1\text{Al})$	4	-80.5 -82.0	-	$9.4^{103,104,164}$
		Q_3	4	-95 ± 2	-	$7.1 - 9.4 -$ $14.1^{151,170}$
		$\text{Q}_3(1\text{Al})$	4	-90 ± 2	-	$9.4 - 14.1^{170,172}$

Tableau 8 : Déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}) de ^{27}Al et ^{29}Si et constantes de couplage quadripolaire de ^{27}Al (C_Q) reportés dans la littérature pour les phases hydratées. Les valeurs marquées par des astérisques correspondent aux déplacements observés sans prendre en compte des effets quadripolaires

V. Conclusion

Le ciment d'aluminate de calcium, largement utilisé depuis la Première Guerre mondiale, a révolutionné l'industrie de la construction en raison de sa capacité à générer rapidement des hydrates d'aluminate de calcium lorsqu'il entre en contact avec l'eau.

Contrairement au ciment Portland, ce ciment réagit rapidement avec l'eau pour former des hydrates d'aluminate de calcium, qui accélèrent le processus de prise. Ces hydrates évoluent en fonction du temps et de la température, créant une dynamique complexe de conversion des phases instables en phases stables. Néanmoins, la présence de sulfate de calcium peut influencer ces réactions, favorisant la précipitation d'Ettringite et d'autres phases qui réduisent la porosité et préservent la résistance mécanique du matériau.

D'autre part, les études des mélanges de ciments alumineux et silicatés, tels que le ciment Portland, ont révélé des mécanismes fascinants de récupération de la résistance mécanique perdue par conversion, en particulier grâce à la formation de la Stratlingite. Les variations dans les rapports OPC/CAC ont également montré l'influence de la composition sur les propriétés mécaniques et la durabilité du matériau. Cependant, des défis subsistent, notamment la complexité de l'hydratation des phases aluminates et la nécessité de prendre en compte les effets de l'incorporation d'aluminium.

Cette étude bibliographique nous indique qu'un mélange ternaire formé de CAC, de ciment Portland et d'anhydrite présente une chimie d'hydratation complexe par rapport à celle du ciment alumineux en mélange binaire avec le sulfate de calcium ou le ciment Portland. L'objectif de l'étude d'un tel système est de tirer profit de la prise rapide du CAC tout en évitant les accidents pouvant avoir lieu en raison de la baisse des performances mécaniques de ce dernier en fonction du temps.

En présence du sulfate de calcium, les phases anhydres du CAC et le C_3A du ciment Portland vont donner lieu d'abord à la formation d'Ettringite qui, elle-même, se transformera en des phases plus stables comme les phases AFm. La formation des phases hydratées aluminosilicates dépend, quant à elle, de la réactivité des phases silicates anhydres (C_3S et C_2S) ainsi que de la disponibilité de l'aluminium dans le milieu réactionnel. L'ajout des modificateurs de prise peut rendre les mécanismes d'hydratation encore plus complexes en changeant les cinétiques de dissolution des anhydres comme c'est le cas pour le citrate trisodique ou celle de précipitation des hydrates (carbonate de lithium) ou encore en modifiant la chimie globale du système.

Différentes techniques de caractérisation avancées comme la microscopie, la DRX ou la RMN du ^{29}Si et du ^{27}Al peuvent jouer un rôle crucial dans la compréhension des structures et des interactions atomiques au sein de ces mélanges. Ces techniques permettront d'analyser en détail l'incorporation

d'aluminium dans les phases hydratées, ouvrant la voie à des découvertes fondamentales sur les mécanismes des réactions d'hydratation et la structure des hydrates formés.

Cependant, du fait de la nature complexe des mélanges de phases de départ et de phases hydrates formées, l'utilisation d'une méthode sélective et quantitative dans les systèmes cristallins ou amorphes comme la RMN du solide apparaît plus adaptée pour le suivi de la cinétique réactionnelle du système ternaire, ainsi que pour caractériser les structures complexes et peu ordonnées des phases C-S-H ou C-A-S-H.

En conclusion, le ciment d'aluminate de calcium reste un matériau d'une importance primordiale dans le domaine de la construction. Les avancées dans la compréhension de ses caractéristiques, de ses réactions et de ses applications en mélange avec d'autres liants, permettront de contribuer à l'optimisation de la durabilité et à l'amélioration des performances des matériaux de construction dont ils sont issus.

Chapitre II. Caractérisation des phases anhydres du mélange ternaire de liants

L'objectif de ce chapitre est la caractérisation structurale des phases anhydres du système ternaire formé de ciment Portland blanc, CAC et d'anhydrite. Nous appellerons ce mélange T1, nous étudierons son hydratation et c'est lui qui servira ensuite de référence lorsque nous étudierons les effets d'adjuvants. En déterminant la composition initiale de chaque liant et la signature exacte des phases de départ, nous pourrions suivre leurs évolutions en fonction de l'avancement de l'hydratation.

Notre étude commence par l'analyse minéralogique du mélange ternaire anhydre par DRX et par microsonde de Castaing couplée au MEB afin de déterminer la nature et les proportions des phases présentes et de réaliser une cartographie de ce mélange.

La RMN solide très haute résolution sera employée pour éditer les raies des phases anhydres, puis, en corrélation avec leurs structures décrites dans la littérature, attribuer les signaux aux différents environnements d'aluminium ou de silicium. Les expériences RMN ^{27}Al MQ-MAS à deux dimensions seront un atout indispensable pour gagner en résolution spectrale et éditer la signature exacte de chaque phase aluminates anhydres. En utilisant les paramètres obtenus par analyse des liants par RMN du ^{27}Al et ^{29}Si , nous allons pouvoir simuler les spectres MAS du mélange ternaire anhydre et reproduire la forme de raie exacte de chaque phase le constituant.

Outre une parfaite connaissance du système de départ, cette caractérisation poussée du mélange T1 anhydre permettra d'optimiser et de valider les différentes techniques d'analyse pour ce système, et d'obtenir une signature précise de chaque phase du mélange. Cette étape est donc essentielle pour le reste de l'étude.

I. Analyse minéralogique du mélange anhydre

Les échantillons analysés correspondent à un mélange des trois liants anhydres : 53 wt.% de ciment Portland blanc (CEM I 52.5 N blanc le Tail), 32 wt.% de ciment alumineux (CAC Ternal White) et 15 wt.% de sulfate de calcium fournis respectivement par la Lafarge-Holcim Co, IMERYS Cement Co et SMA Faulquemont.

Les fiches des produits émises par les fournisseurs permettent de connaître quelques caractéristiques du liant. Le ciment Portland a une surface Blaine de $4170 \text{ cm}^2/\text{g}$ alors que celle du CAC est comprise entre 3800 et $4400 \text{ cm}^2/\text{g}$. De plus, la composition minéralogique des liants a été initialement déterminée par analyse Rietveld DRX. Les proportions des phases cristallines dans les ciments anhydres sont reportées dans le Tableau 9. Le ciment Portland blanc contient respectivement 71,2wt% et 19,1wt% de C_3S et C_2S (phases principales) avec d'autres phases en plus faibles pourcentages telles que le C_3A (moins de 4wt%), l'anhydrite (2wt%) et le C_4AF (moins de 1wt%). L'analyse minéralogique

montre également des traces de calcite et de chaux. L'analyse du CAC indique qu'il est majoritairement formé de CA et de CA₂ avec la présence de faible pourcentage de C₁₂A₇ (%C₁₂A₇ / %CA inférieur à 0,03).

Liant	OPC blanc	CAC	Anhydrite
	wt. %	wt. %	wt. %
C ₂ S	19,1		
C ₃ S	71,2		
C ₃ A	3,9		
C ₄ AF	0,7		
Anhydrite	2,1		100
Calcite	1,5		
Chaux	1,0		
Autres	0,5	0,7	
CA ₂		41,8	
CA		55,8	
(Al ₂ O ₃)		0,4	
C ₂ AS		1,3	

Tableau 9 : Composition minéralogique des liants anhydres déterminée par analyse Rietveld

Pour son homogénéisation, le mélange ternaire T1 a été soumis à une agitation dans un mélangeur planétaire pendant une durée de 10 minutes, suivie d'une période de repos de 24 heures avant toute procédure d'analyse.

II. Analyse par microsonde électronique

Une analyse par microsonde électronique EPMA (Electron Probe MicroAnalyser) a été conduite en collaboration avec le BRGM d'Orléans par Stéphane Gaboreau sur un échantillon du mélange ternaire anhydre (pastille de poudre compacte¹⁷³), poli et métallisé. La Figure 35 regroupe l'image BSE (Back-Scattered Electrons) en noir et blanc et les cartes élémentaires (nuances de couleurs allant du rouge au bleu) obtenues en fonction du poids d'oxyde, pour les éléments majeurs ayant une teneur supérieure à 1wt.% du poids total.

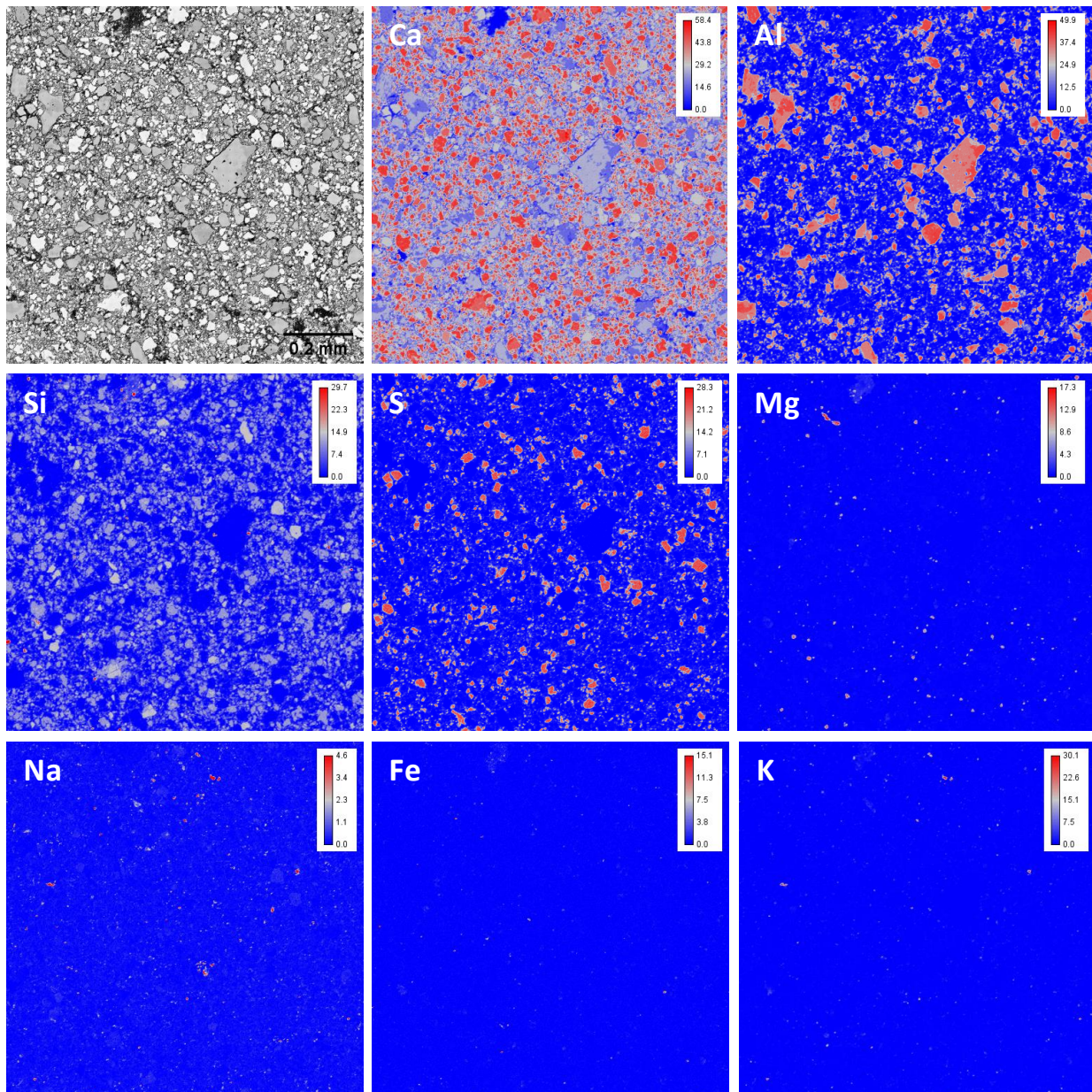


Figure 35 : Image BSE et cartes des éléments : Ca, Al, Si, S, Mg, Na, Fe et K du système ternaire « T-1 » anhydre

Chaque carte présente la variation spatiale de la concentration de l'élément analysé par rapport à la totalité de surface scannée. Il faut noter que le contraste observé pour un élément donné ne peut être comparé directement par rapport à celui d'un autre élément, même s'ils ont été obtenus dans les mêmes conditions d'acquisition. Les teintes de gris et de rouge sont normalisées d'une carte à une autre en fonction de l'amplitude des variations de concentration de l'élément analysé¹⁷⁴.

Les cartes obtenues pour le système ternaire montrent que les contrastes d'intensité les plus importants sont obtenus logiquement pour le calcium, l'aluminium, le silicium et le soufre. Le magnésium, le sodium, le fer et le potassium, présents en plus faibles concentrations, montrent des faibles contrastes.

La première étape de l'analyse de la cartographie minéralogique consiste à soustraire la macroporosité, c'est-à-dire les pores plus grands que la taille des pixels. Ils ont été segmentés à partir de l'image BSE et de l'histogramme de fréquence de somme des oxydes (cf. Figure 36) puis rétroprojetés sur la carte minéralogique. Seuls les pixels restants ont été utilisés dans la suite de l'analyse. Cette étape permet d'identifier les pixels correspondant aux phases anhydres, c'est-à-dire ayant une somme d'oxydes autour de 100 wt.% sur l'histogramme.

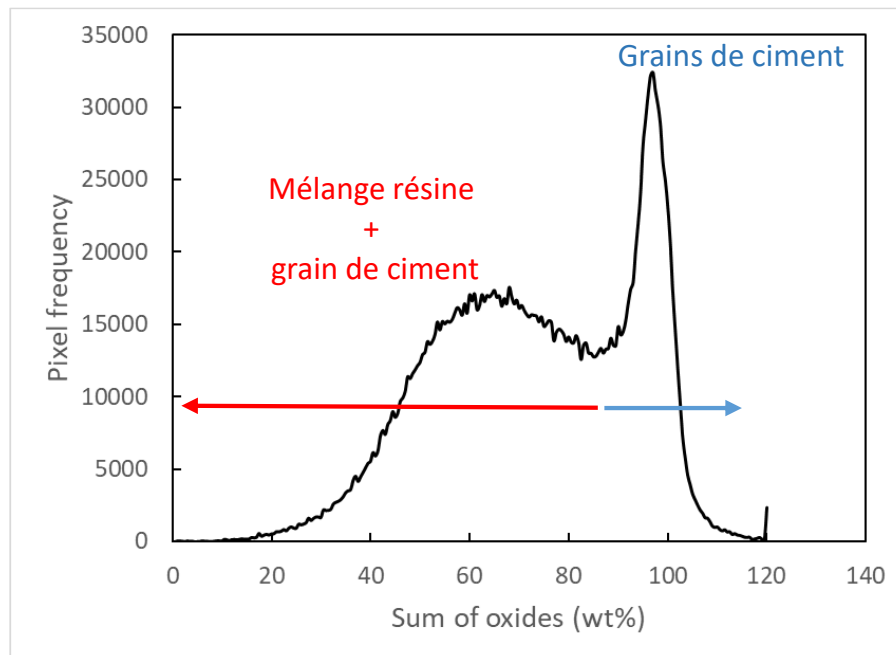


Figure 36 : Fréquence de pixels en fonction de la somme des pourcentages massiques des oxydes

Dans notre cas, les pixels ayant une somme d'oxydes supérieure à 80 wt.% et moyennés autour de 100% ont été attribués aux grains anhydres et placés sur un diagramme ternaire calcium/aluminium/silicium+soufre (cf. Figure 37). On distingue alors plusieurs clusters, c'est-à-dire un ensemble de pixels ayant la même composition chimique. Ces clusters correspondent aux phases anhydres aluminates CA et CA_2 , silicates C_3S et C_2S et sulfate de calcium. Ils sont parfaitement distincts, ce qui permet de les traiter individuellement.

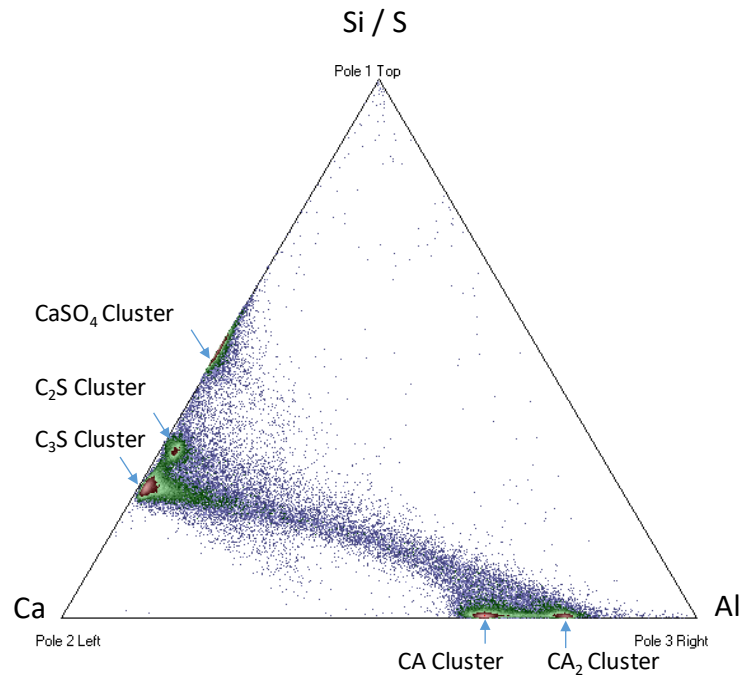


Figure 37 : Diagramme ternaire en fonction des pixels de la surface analysée du système ternaire T1 anhydre en fonction des éléments Ca-Si/S-Al

La Figure 38 montre l'exemple de l'analyse d'un cluster : la somme des oxydes est moyennée autour de 100 wt.% ce qui est cohérent avec une phase non hydratée, et l'analyse des pourcentages massiques d'oxydes montre que la phase est formée de 35wt.% de CaO et 64wt.% d' Al_2O_3 . Les pixels de ce cluster sont ainsi attribués à des grains de CA, et placés dans un masque (pour ne plus être considérés dans la suite de segmentation). Cette méthodologie est appliquée à l'ensemble des clusters du diagramme ternaire, ce qui permet de dessiner la carte minéralogique présentée sur la Figure 39.

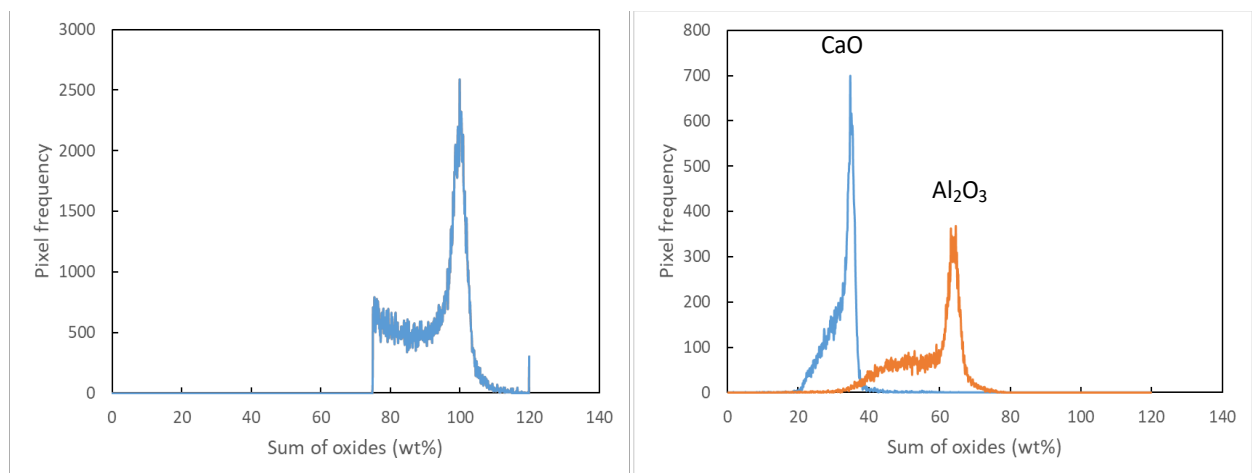


Figure 38: Exemple de répartition des pourcentages massiques d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de calcium dans l'aluminate de calcium CA

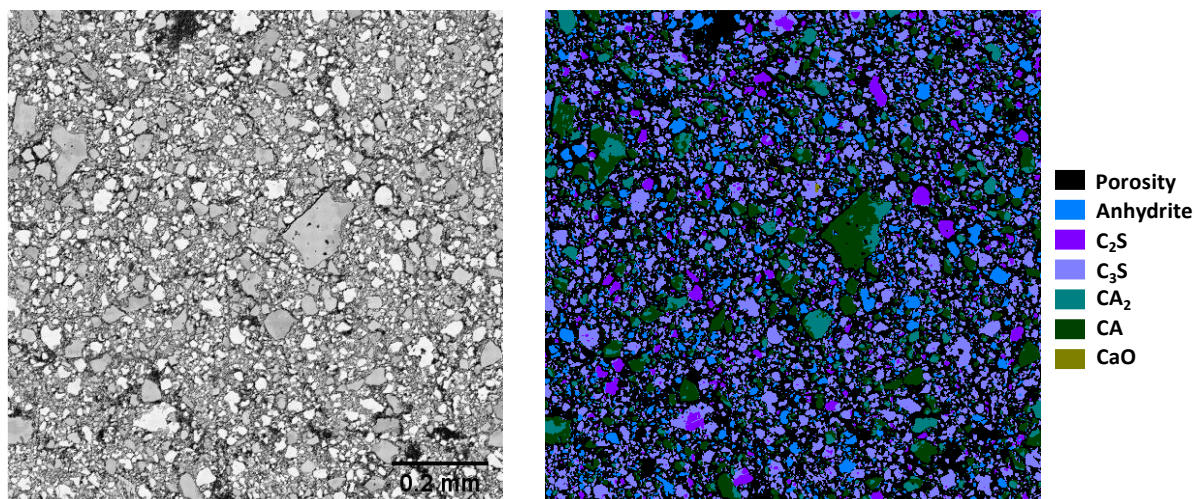


Figure 39 : Image BSE de la surface analysée (en noir et blanc) et sa carte minéralogique montrant la répartition spatiale des phases du mélange T1 anhydre

L'analyse de la carte minéralogique permet de déterminer les pourcentages volumiques d'occupation de chaque phase, puis connaissant leur densité (cf. Tableau 10) il est possible de calculer les pourcentages massiques des phases et déterminer la composition massique moyenne de l'échantillon observé. Les valeurs obtenues regroupées dans le Tableau 10 ci-dessous sont cohérentes avec les proportions fournies par l'analyse minéralogique des fournisseurs et correspondent à une répartition de 54,5wt.% d'OPC, 29,9wt.% de CAC et 15,6wt.% d'anhydrite, très proche des valeurs théoriques de la composition initiale du système T1 (respectivement 53-32-15 wt.%). Ce résultat confirme l'homogénéité de notre mélange, validant ainsi notre mode de préparation. Cette étude, réalisée sur un mélange simple, était également indispensable pour établir le protocole d'analyse. Elle a permis de vérifier la fiabilité de la méthode et la pertinence des résultats obtenus. Le même protocole sera utilisé pour l'étude d'échantillons hydratés.

Phase	Volume %	Densité du grain	wt.%
C ₂ S	6,7	3,2	7,0
C ₃ S	45,6	3,2	47,5
CA ₂	9,3	2,9	8,8
CA	22,3	2,9	21,1
Anhydrite	15,9	3	15,6

Tableau 10 : Densité, pourcentages volumiques et massiques des phases identifiées par EPMA

III. Caractérisation du T1 anhydre par RMN du ²⁷Al et du ²⁹Si

Afin de pouvoir suivre l'évolution de chaque phase pendant l'hydratation du mélange, il est impératif de définir parfaitement leur signature spectrale initiale. Ainsi, nous avons caractérisé chaque composant du mélange T1 par RMN haute résolution ²⁷Al et ²⁹Si.

Les spectres RMN MAS ^{27}Al ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Advance III (20,0 T) 850MHz fonctionnant à une fréquence de Larmor de 195,5 MHz dans les conditions d'acquisition suivantes :

- Sonde de 2,5 mm
- Vitesse de rotation de 23 kHz ou 30 kHz
- Séquence d'impulsion « zg » (observation directe)
- Durée d'impulsion de 0,5 μs et un angle d'impulsion de $\frac{\pi}{18}$
- Délai de recyclage de 1 s
- Nombre de scans de 1024
- Référence : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1 mol L^{-1} dans HNO_3 , 1 mol L^{-1}

Les spectres RMN MAS ^{29}Si ont été enregistrés sur un spectromètre RMN Bruker Avance I (9.4 T) 400MHz à la fréquence de Larmor de 79,4MHz dans les conditions d'acquisition suivantes :

- Sonde de 4mm
- Vitesse de rotation de 10kHz
- Séquence d'impulsion « zg » (observation directe)
- Durée d'impulsion de 2 μs et un angle d'impulsion de $\frac{\pi}{6}$
- Délai de recyclage de 30s
- Nombre de scans variables en fonction du rapport signal sur bruit
- Référence TMS 1 mol L^{-1} (tétraméthyl silane)

Tous les spectres ^{27}Al ont été simulés en utilisant le logiciel DMFit développé au laboratoire CEMHTI par Dominique Massiot, et en libre accès¹⁵⁸. Les spectres ^{29}Si ont quant à eux été simulés à l'aide du logiciel DMFit et du programme fNMR développé au LSDRM par Thibault Charpentier¹⁴⁶.

III.1 Etude du ciment Portland blanc par RMN du ^{27}Al et ^{29}Si

III.1.1 Caractérisation des phases silicates anhydres du ciment Portland blanc

Le ciment Portland est constitué de deux phases silicates : la belite, C_2S et l'alite, C_3S . La Figure 40 montre le spectre RMN MAS ^{29}Si du ciment Portland blanc anhydre, présentant plusieurs signaux superposés dans la plage de -67 à -77 ppm, accompagnés de multiples épaulements. Ces résonances correspondent toutes à des environnements Q_0 du silicium, c'est-à-dire des tétraèdres isolés, comme attendu pour C_3S et C_2S qui présentent des structures extrêmement dépolymérisées (chapitre I §II.1.1).

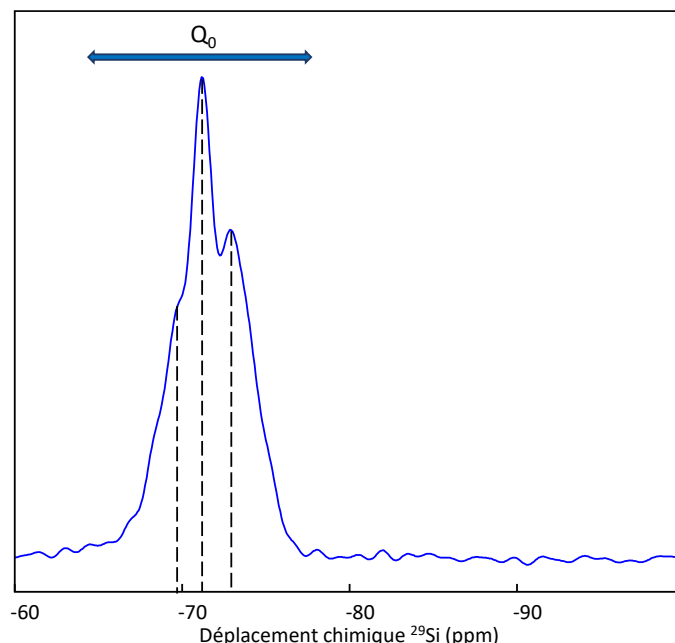


Figure 40 : Spectre RMN MAS ^{29}Si du ciment Portland blanc anhydre ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 10kHz).

Les phases C_2S et C_3S possèdent plusieurs polymorphes chacune^{83,175}. La simulation du spectre MAS quantitatif repose en partie, sur les données littéraires. D'après les travaux de Rawal et al.⁸⁴, Skibsted et al.⁸³ et Brunet et al.¹⁷⁶ sur le ciment Portland, deux pics larges peuvent être attribués aux environnements du C_3S (regroupant 9 raies du C_3S triclinique et 18 raies du C_3S monoclinique⁸³). En revanche, le C_2S peut être simulé avec un seul pic plus fin. Il convient de souligner que ce dernier peut avoir plusieurs polymorphes, parmi lesquels, le $\beta\text{-C}_2\text{S}$ est souvent considéré comme le polymorphe dominant. Cependant, d'autres polymorphes très peu abondant et moins résolut sur le spectre tels que $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ et $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, peuvent exister.

Une simulation adéquate a été donc obtenue avec 3 résonances (cf. Figure 41). Les paramètres RMN obtenus ont été regroupés dans le Tableau 11. Le pic le plus fin situé à $-71,2$ ppm correspond au silicium dans $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Ce polymorphe ne possède qu'un seul site cristallographique occupé par le silicium, ce qui explique que le signal soit fin. C'est plus compliqué pour C_3S , dont les deux polymorphes principaux M_I et M_III possèdent des structures complexes avec un désordre d'orientation des tétraèdres SiO_4 conduisant à un très grand nombre d'environnements cristallographiquement inéquivalents (distribution) pour le silicium^{88,89}. Toutefois, ces environnements sont trop peu différents pour donner des signatures distinctes. Ainsi, l'ensemble de ces sites se superposent pour donner les deux signaux larges à $-69,8$ ppm et $-73,1$ ppm⁸³.

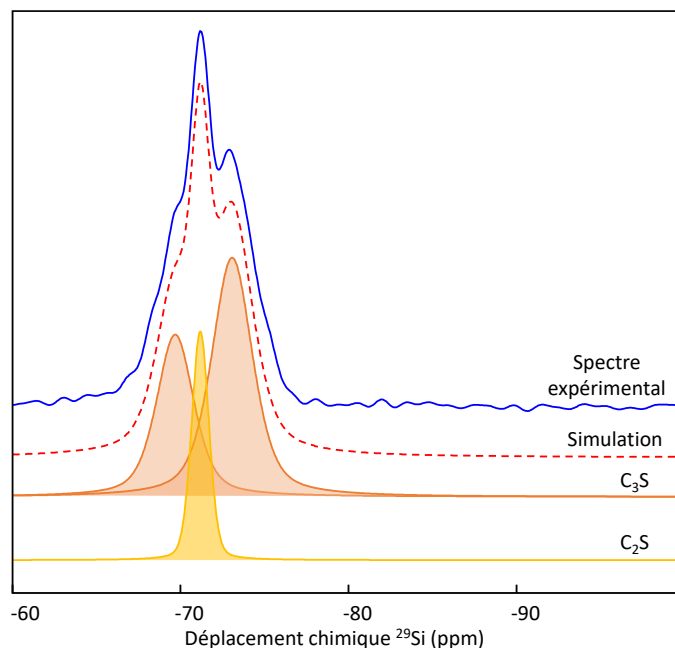


Figure 41 : Spectre RMN MAS ^{29}Si du ciment Portland anhydre ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 10kHz) et sa déconvolution avec les contributions de C_3S et C_2S

Phase	δ_{iso} (ppm) $\pm 0,2$	FWHM (ppm) $\pm 0,2$	% (par rapport à l'intensité totale du signal)
C_3S	-69,8	2,9	31,2
	-73,1	3,1	50,5
C_2S	-71,2	1,1	18,3

Tableau 11 : paramètres de raies utilisés pour la déconvolution des spectres RMN de silicium du mélange T1 anhydre où δ_{iso} correspond au déplacement chimique isotrope, FWHM à la largeur à mi-hauteur du pic et % au pourcentage du signal attribué au pic par rapport à la totalité du signal.

Dans la suite de l'étude, cette simulation permettra de déconvoluer le spectre RMN ^{29}Si du système ternaire. Cette démarche est essentielle, étant donné que la totalité du silicium présent dans ce dernier provient du ciment Portland blanc.

III.1.2 Caractérisation des phases aluminates anhydres du ciment Portland blanc

Les phases aluminates composant le ciment Portland blanc sont l'aluminate tricalcique C_3A et dans une moindre mesure le ferro-aluminate tétracalcique C_4AF . Toutefois, comme nous l'avons évoqué au chapitre I§I.3.1, dans les phases silicates C_2S et C_3S , l'aluminium est souvent présent en substitution du silicium.

Le spectre RMN MAS ^{27}Al de l'OPC présenté sur la Figure 42 montre des signaux intenses, larges et fortement superposés, situés entre 50 et 90 ppm caractéristiques des environnements tétraédriques de l'aluminium, Al_{IV} . On observe également un signal situé vers 10 ppm typique d'aluminium en sites octaédriques, Al_{VI} . Aucune des phases constituant le ciment Portland blanc n'est formée d'aluminium

octaédrique ; le signal que nous observons vers 10 ppm, et qui correspond à environ 8% de l'intensité totale provient probablement d'une phase alumineuse amorphe en impureté. Dans la gamme des Al_{IV} , la superposition des signaux et la possibilité d'avoir des formes de raie complexes en RMN ^{27}Al , rend la détermination du nombre de signaux individuels ^{27}Al et de leurs paramètres impossible à partir du spectre MAS seul.

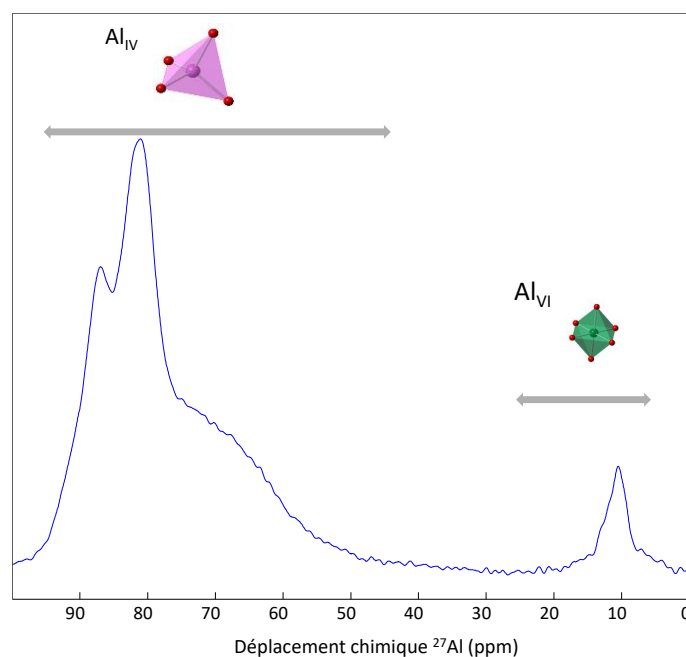


Figure 42 : Spectre RMN MAS ^{27}Al du ciment Portland blanc anhydre ($B_0=20T$, rot. 30kHz).

Pour gagner en résolution, nous avons acquis un spectre MQ-MAS à deux dimensions, dans lequel on s'affranchit, dans une dimension, des effets d'élargissement de l'interaction quadripolaire de second ordre. Ainsi, sur ces spectres 2D, les résonances associées aux différents environnements de l'aluminium apparaissent comme des pics fins résolus dans la dimension isotrope, tout en conservant les formes de raies quadripolaires dans la dimension MAS. L'extraction et la simulation de ces formes de raies individuelles permettent d'obtenir directement le déplacement chimique isotrope et les paramètres quadripolaires.

Le spectre MQ-MAS présenté sur la Figure 43 permet de distinguer clairement plusieurs pics non-résolus dans le spectre MAS. On observe trois taches dans la gamme de déplacements chimiques de l'aluminium en coordinence tétraédrique. Les deux pics principaux présentent un étalement le long de la diagonale. Cet étalement est dû à une distribution de déplacements chimiques, rendant compte d'un désordre de la structure. Le troisième signal, est quant à lui horizontal, correspondant plutôt à un environnement cristallisé qui donne une forme de raie quadripolaire. Enfin, on observe un large signal de faible intensité vers les bas déplacements chimiques (70-80 ppm). On retrouve ce signal sur la projection MAS, il correspond au signal le plus large, observé sur le spectre MAS.

Il est possible de sommer sélectivement quelques tranches permettant ainsi d'isoler les pics correspondant aux différents environnements. Chacun des pics ainsi obtenus a été simulé avec le logiciel DMfit. Le premier signal fut simulé avec une gaussio-lorentzienne située à 81,1ppm. Sa largeur est principalement due à une distribution de déplacement chimique. Son couplage quadripolaire est suffisamment faible pour être indétectable sur un spectromètre 20T. Le second signal combine distribution de déplacement chimique et de couplage quadripolaire. Il a été simulé avec un modèle GIM (Gaussian isotropic model) ou modèle Czjzek¹⁵⁸. Enfin, le 3^{ème} pic présente une forme quadripolaire, très nette, et a pu être simulé avec une raie de forme quadripolaire de second ordre (Qmas $\frac{1}{2}$)¹⁵⁸. Les paramètres issus de la simulation sont regroupés dans le Tableau 12.

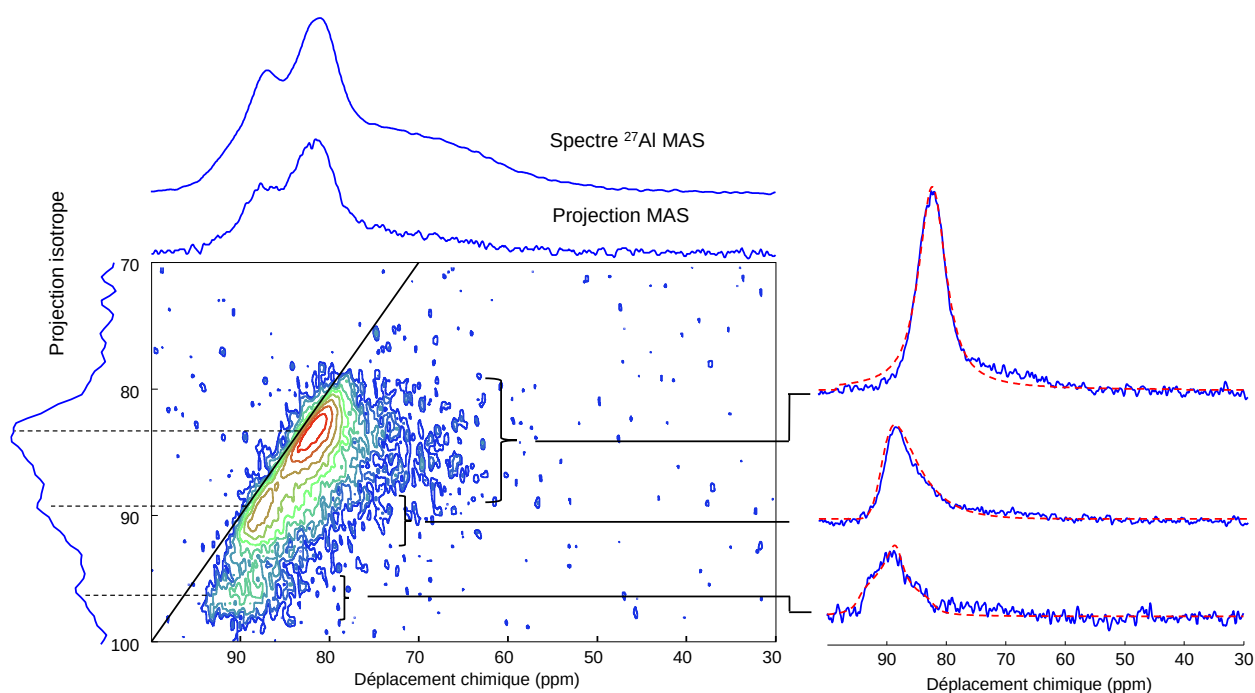


Figure 43 : Spectres RMN MQ-MAS de l'aluminium-27 du ciment Portland blanc anhydre ($B_0=20T$, rot. 30kHz)

Pour l'attribution des différents signaux, nous nous sommes basés sur nos connaissances des structures cristallines de C_3S , C_2S et C_3A (cf. chapitre I §II.1.1) ainsi que sur les travaux de Skibsted et al.⁹⁰ Ces derniers attribuent le signal de forme quadripolaire aux aluminiums en substitution dans C_2S . En effet, dans le polymorphe β - C_2S , largement majoritaire au vu du spectre ^{29}Si , tous les atomes de silicium sont cristallographiquement équivalents et dans des tétraèdres isolés. Les aluminiums en substitution, se retrouvent donc dans un seul site cristallographique, et les tétraèdres étant isolés, les déformations engendrées sont assez faibles. Les deux autres signaux caractéristiques de distribution d'environnement sont attribués aux polymorphes M_I et M_{III} de C_3S visibles sur le spectre ^{29}Si . Comme rappelé précédemment, ces polymorphes présentent un désordre d'orientation des tétraèdres SiO_4 au sein de leurs structures et donnent lieu globalement à 2 signaux larges sur le spectre ^{29}Si . Il est donc logique que la substitution aluminium-silicium conduise là encore à deux signaux larges correspondant

à des environnements distribués. Le signal large situé entre 50 et 80 ppm, net sur le spectre MAS et beaucoup moins intense sur le spectre MQ-MAS correspond quant à lui aux aluminiums de la phase C_3A . D'après la structure de celle-ci, l'aluminium se trouve dans deux sites cristallographiquement inéquivalents. Toutefois, la forme de raie observée tant sur le spectre MAS que le spectre MQ-MAS traduit un important désordre, dû à l'incorporation d'impuretés dans la structure. Pour avoir la signature spectrale de cette phase, nous avons simulé le spectre ^{27}Al MAS avec les paramètres déterminés par la simulation des tranches extraites du spectre MQ-MAS, et rendu compte du signal restant avec une raie de modèle GIM. La Figure 44 montre la déconvolution complète du signal des Al_{IV} du ciment Portland blanc. L'ensemble des paramètres RMN est regroupé dans le Tableau 12.

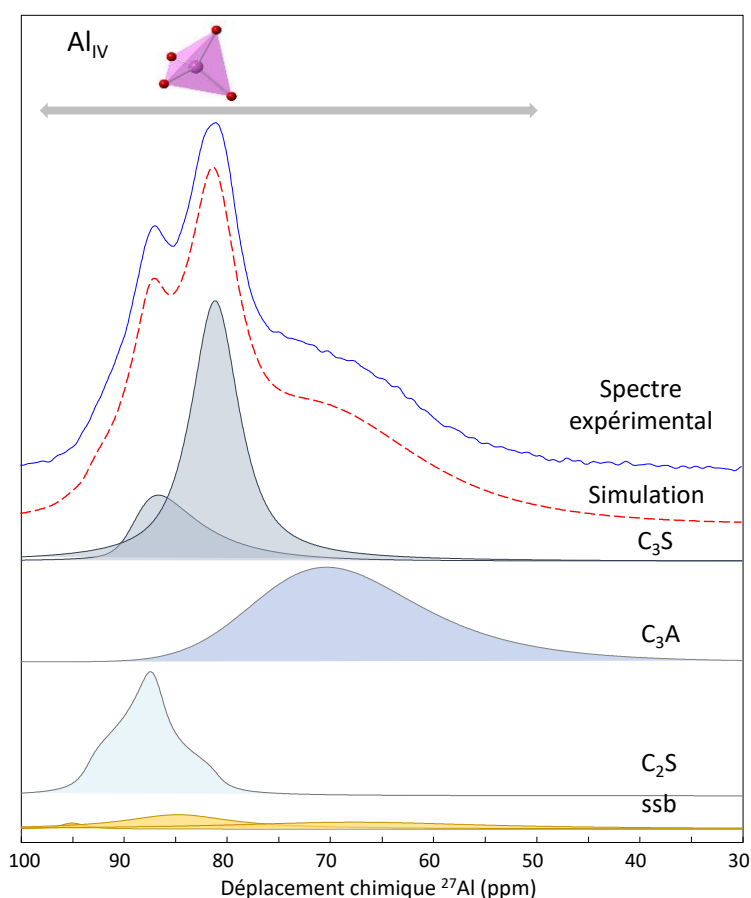


Figure 44 : Spectre RMN MAS ^{27}Al de l'OPC et sa déconvolution avec les contributions de C_3S , C_2S , C_3A et des bandes de rotation de la transition satellite (ssb)

Phase	δ_{iso} (ppm) $\pm 0,2$	C_Q (MHz) $\pm 0,01$	η_Q	% (par rapport à l'intensité totale)
C_3S	81,1	-		36
	88,9	5,80		11
C_2S	93,4	5,93	1	17
C_3A	76,8	8,06		35

Tableau 12 : Paramètres RMN obtenus par la déconvolution du spectre RMN de l'aluminium de l'OPC blanc anhydre où : δ_{iso} est le déplacement chimique isotrope, η_Q est le paramètre d'asymétrie et C_Q est la constante de couplage quadripolaire

III.2 Etude du ciment alumineux par RMN ^{27}Al

Le ciment alumineux a été également analysé par RMN ^{27}Al . Comme pour l'OPC, le spectre (cf. Figure 45) se compose majoritairement de signaux se chevauchant dans le domaine des aluminiums en coordinence tétraédrique. On observe par ailleurs une toute petite contribution dans la zone des aluminiums en sites octaédriques qui correspond à moins de 2% de l'intensité totale et doit provenir d'une impureté. Comme évoqué au chapitre I §I.1.1 le CAC est composé de deux phases aluminates : CA dans lequel l'aluminium est présent dans 6 sites tétraédriques cristallographiquement différents et CA_2 dans lequel l'aluminium occupe deux types de sites tétraédriques. Le spectre MAS ne permet pas de distinguer la signature exacte de chaque phase du ciment alumineux.

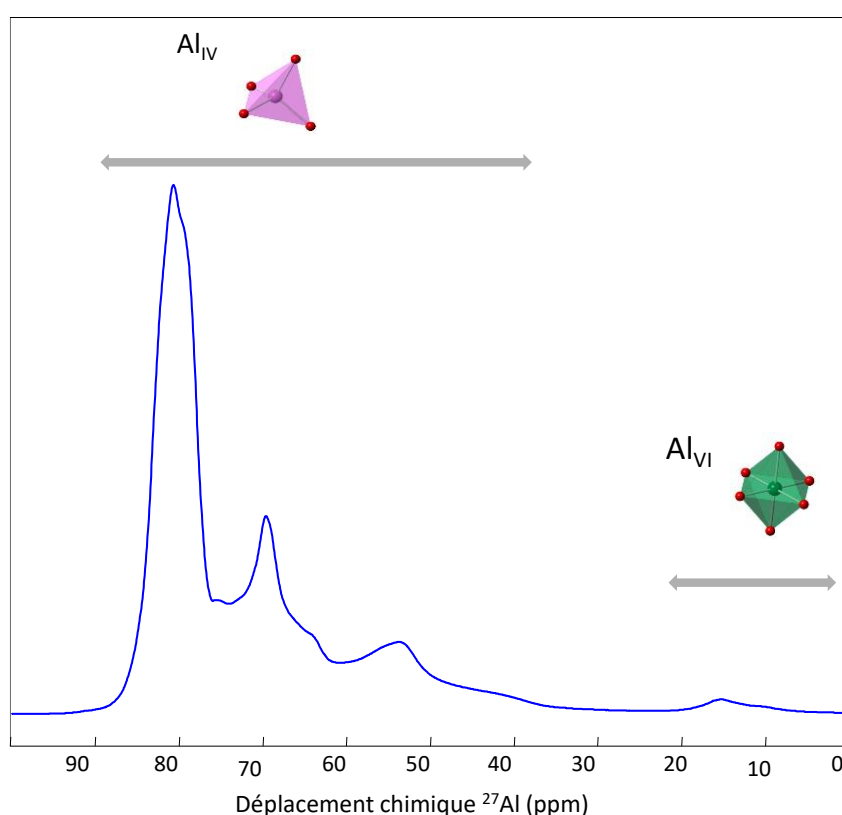


Figure 45 : Spectre RMN MAS ^{27}Al du ciment alumineux anhydre ($B_0=20\text{T}$, rot. 30kHz).

Comme pour le ciment Portland blanc, nous avons eu recours à la technique MQ-MAS pour tenter de séparer les différents sites. Le spectre obtenu (cf. Figure 46) montre deux signaux larges avec des formes quadripolaires marquées, situés entre 40 et 75 ppm. On observe également plusieurs autres pics se chevauchant près de la diagonale, correspondant à des environnements à faible couplage quadripolaire. Nous avons extrait des sommes de tranches correspondant aux deux sites à fort couplage, que nous avons simulées avec des formes de raies caractéristiques du couplage quadripolaire de second ordre ($Q_{\text{mas}1/2}$)¹⁵⁸. Le déplacement chimique isotrope et les paramètres quadripolaires de chaque résonance sont regroupés dans le Tableau 13. A partir des données de la

littérature et notamment des travaux de Skibsted et al.¹⁶³, les deux environnements ayant des couplages quadripolaires importants (9,6 et 6,2 MHz) situés respectivement à 70 et 76,7 ppm ont été attribués aux deux sites cristallographiques inéquivalents de l'aluminium tétraédrique dans CA₂.

Phase	δ_{iso} (ppm) $\pm$ 0,2	C_Q (MHz) $\pm$ 0,01	η_Q
CA ₂	76,7	6,44	0,9
	69,2	9,45	0,9

Tableau 13 : Paramètres RMN extraits de la simulation des tranches du spectre MQ-MAS: δ_{iso} est le déplacement chimique isotrope, C_Q est la constante de couplage quadripolaire et η_Q est le paramètre d'asymétrie.

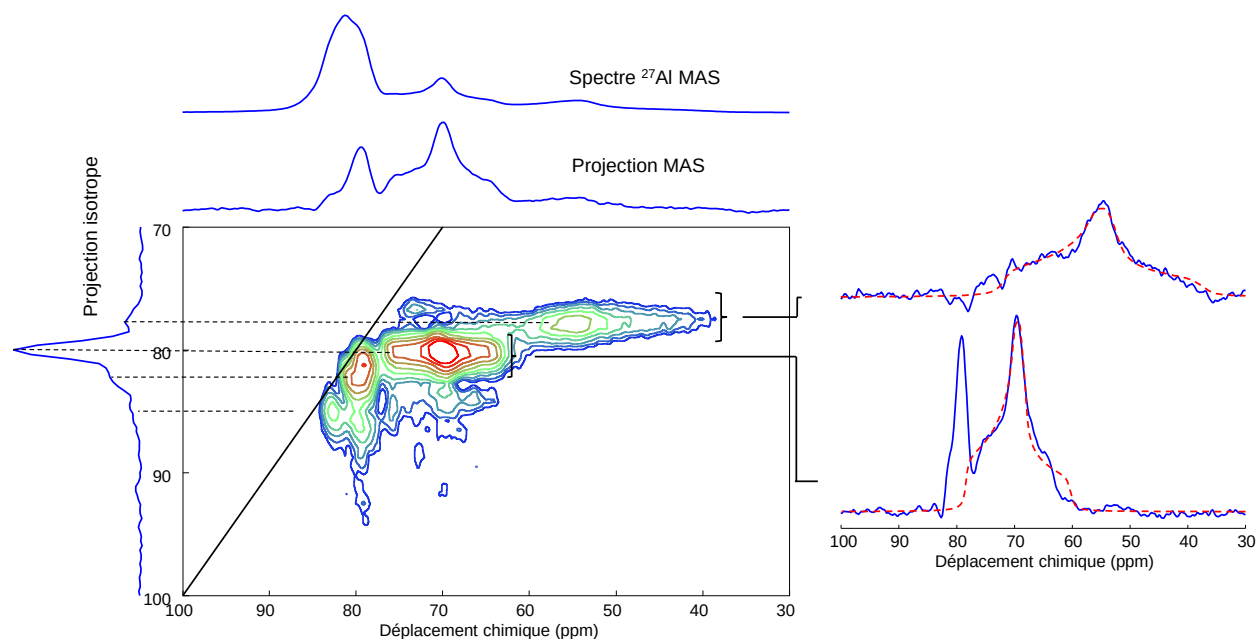


Figure 46 : Spectre RMN MQ-MAS de l'aluminium-27 du ciment alumineux anhydre ($B_0=20T$, rot. 30kHz)

La distinction des nombreux sites vers 80 ppm et proches de la diagonale reste très difficile. Ils correspondent aux six sites cristallins non équivalents de l'aluminium dans CA (cf. chapitre I §II.1.2) mais la résolution du spectre ne permet pas de les distinguer.

Dans ces conditions, la simulation du spectre MAS quantitatif reste difficile. Toutefois, notre objectif étant de suivre la consommation du ciment alumineux lors de l'hydratation de notre mélange ternaire T1, l'important est d'avoir une signature claire et distincte des phases CA et CA₂, mais pas forcément des différents sites les constituant. Ainsi, nous nous sommes procuré des échantillons de CA et CA₂ purs. Nous avons acquis les spectres RMN MAS ²⁷Al (cf. Figure 47) et avons créé à partir de ces spectres des formes de raie dans DMfit¹⁵⁸. Ainsi, nous disposons de 2 modèles, l'un pour CA, l'autre pour CA₂ dans leur globalité. Ces modèles nous ont permis de déconvoluer le spectre MAS du CAC comme le montre la Figure 48. La déconvolution conduit à des pourcentages d'Al dans CA et CA₂ respectivement de 57,8% et 42,2%, se rapprochant davantage des résultats obtenus par l'analyse minéralogique (cf. Tableau 9) tout en présentant de légères divergences par rapport à ceux obtenus par EPMA. Cette

divergence peut s'expliquer par la nature des méthodes d'analyse, la RMN et la DRX étant des techniques d'analyse volumétrique, alors que l'EPMA se concentre sur l'analyse de surface.

Dans la suite de ce travail, nous ferons l'hypothèse que les formes de raies n'évoluent pas lors de l'hydratation et que seule l'intensité globale de chaque phase évolue.

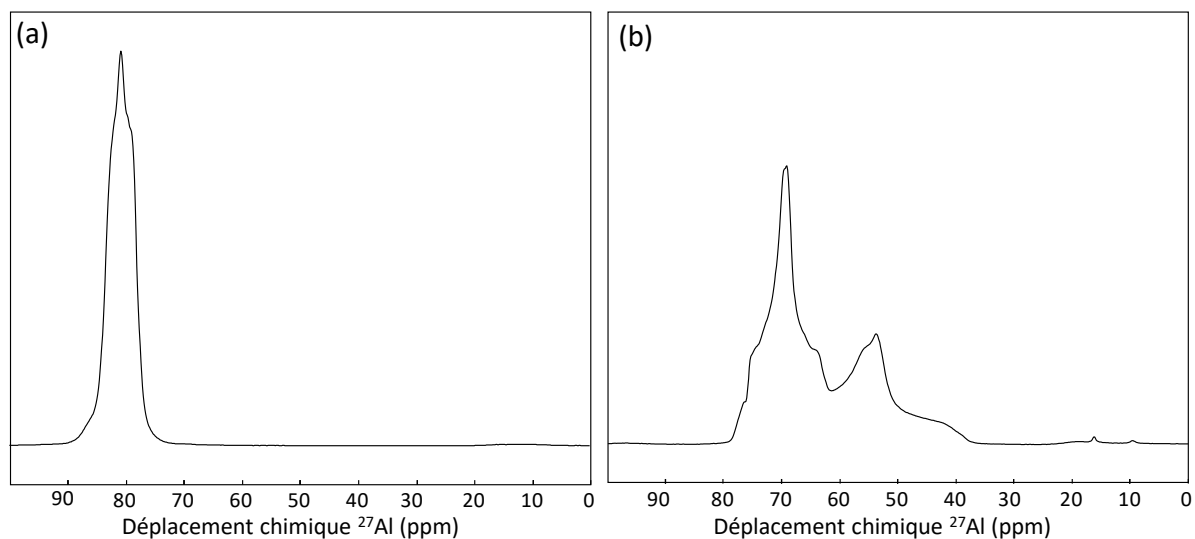


Figure 47 : Spectres RMN MAS ^{27}Al des phases aluminates (a) CA et (b) CA_2 pures ($B_0=20\text{T}$, rot. 30kHz).

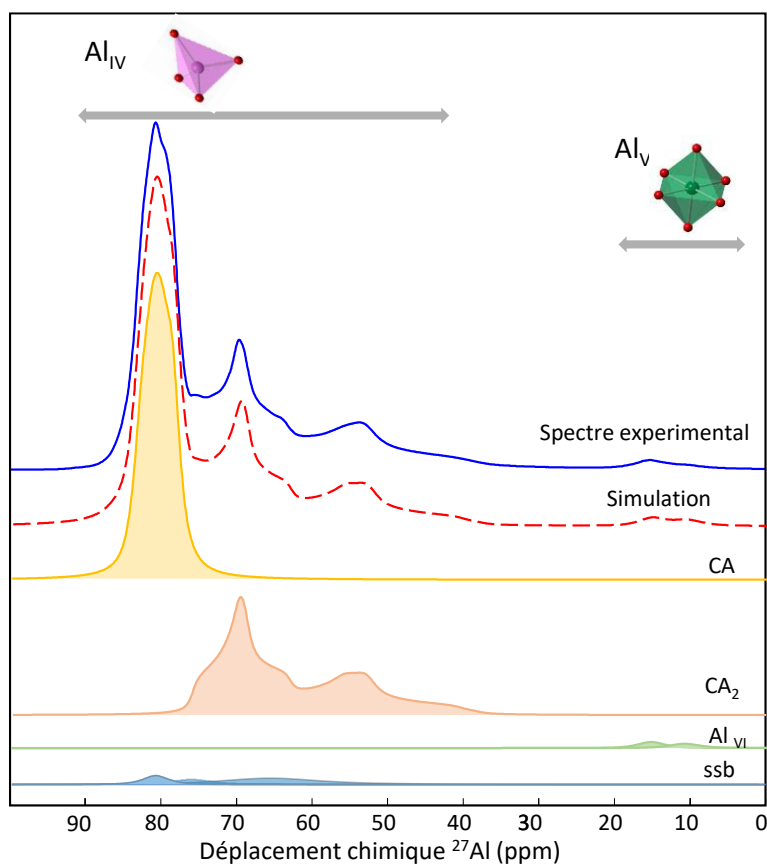


Figure 48 : Spectre RMN MAS du CAC et sa déconvolution qui se dissocie en CA, CA_2 , Al_{VI} (début d'hydratation) et bandes de rotation de la transition satellite (ssb)

III.3 Etude du mélange ternaire anhydre par RMN du ^{27}Al et ^{29}Si

La Figure 49 montre les spectres RMN MAS ^{29}Si et ^{27}Al du mélange ternaire anhydre T1. La totalité du silicium de notre mélange provient du ciment Portland blanc, il est donc normal que l'on retrouve le même spectre. Pour l'aluminium, le signal observé ressemble beaucoup au spectre du CAC.

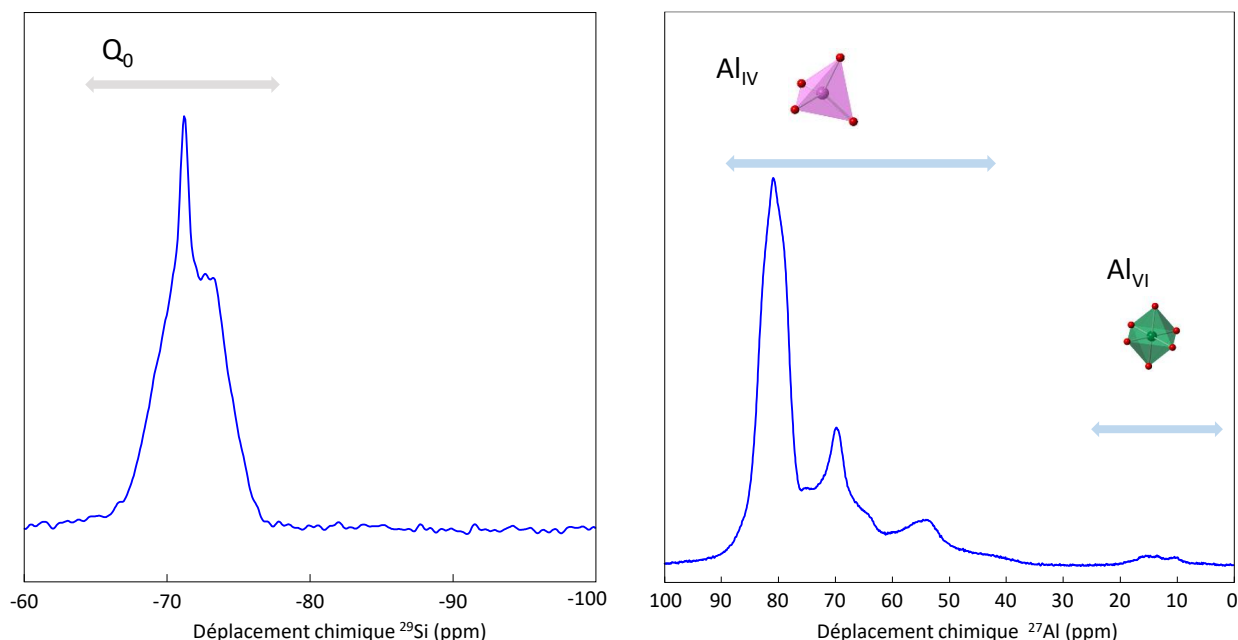


Figure 49 : Spectres RMN MAS ^{29}Si et ^{27}Al du mélange ternaire anhydre T1 (^{27}Al : $B_0=20\text{T}$, rot. 30kHz et ^{29}Si : $B_0=9,4\text{T}$, rot. 10kHz).

Bien que notre mélange comporte 53 wt.% de ciment Portland blanc (cf. Tableau 9), son apport en aluminium est faible. La phase C_3A ne représente qu'environ 2wt.% du mélange et la substitution de silicium par l'aluminium dans C_3S et C_2S est estimée à moins de 1wt.%⁹⁰, il n'est donc pas surprenant de retrouver le même spectre.

Toute notre étude préalable sur les phases pures nous permet de déconvoluer les spectres du mélange T1 avec la contribution précise de chaque phase : C_3S , C_2S , CA, et CA_2 . Dans le contexte du suivi de l'hydratation, nous supposons que les phases se décomposent de manière homogène au cours du processus d'hydratation, et que seule l'intensité du signal de chaque phase varie.

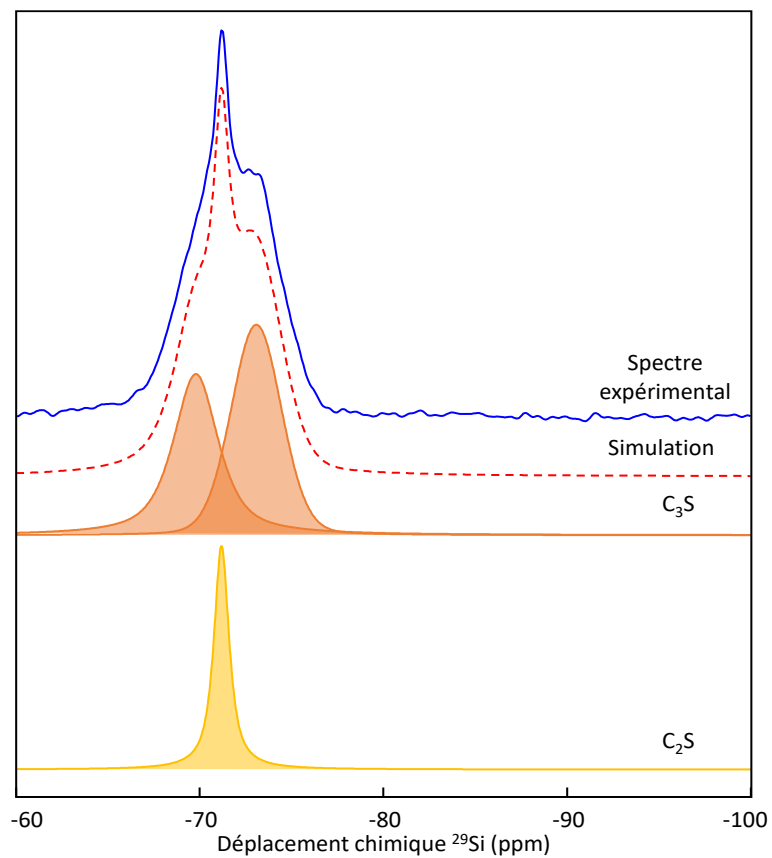


Figure 50 : Spectre RMN MAS ^{29}Si du système T1 anhydre ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 10kHz) et sa déconvolution avec les contributions de C_3S et C_2S

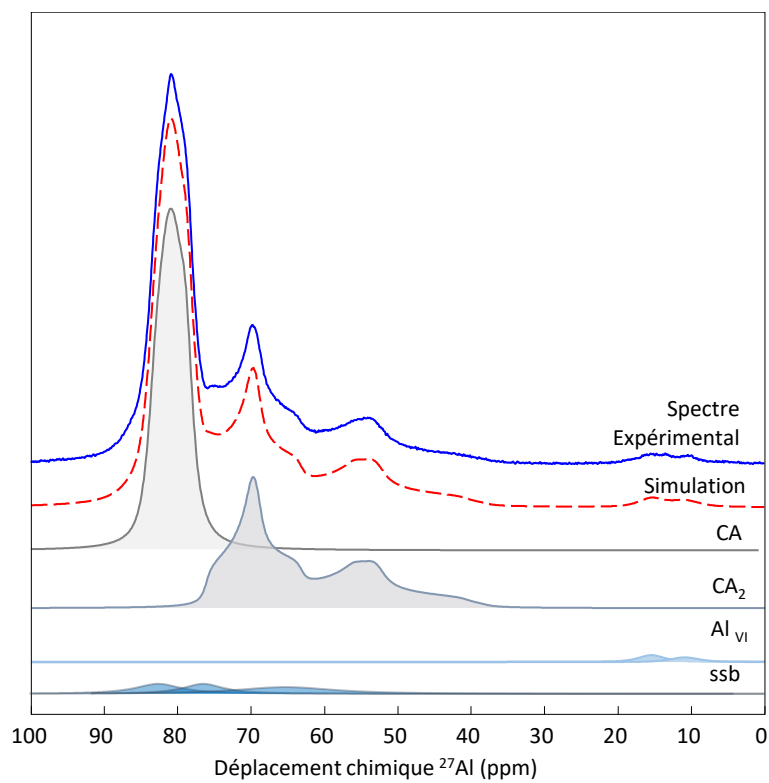


Figure 51 : Spectre RMN MAS ^{27}Al du système T1 anhydre et sa déconvolution avec les contributions de CA, CA_2 , Al_{VI} des phases hydratées et des bandes de rotation de la transition satellite (ssb)

IV. Conclusion

Dans cette section, l'objectif était de caractériser le mélange ternaire de liants anhydres. La composition minéralogique des phases cristallines anhydres a été déterminée par une analyse Rietveld des diffractogrammes de poudre obtenus par DRX. Parallèlement, une investigation approfondie de la minéralogie du système, ainsi que la nature du mélange de phases, a été réalisée via une analyse par microsonde électronique EPMA. Ces résultats ont fourni une perspective visuelle sur la composition et l'homogénéité du mélange ternaire anhydre. Cependant, en raison des différences entre les méthodes de mesure (la DRX étant une méthode d'analyse volumétrique et l'EPMA une méthode d'analyse de surface), des faibles écarts sont observés en termes de pourcentages de phases anhydres apportés par chaque liant.

Pour approfondir notre compréhension des phases silicates et aluminates anhydres, nous avons opté pour l'application de la RMN solide, focalisée spécifiquement sur les isotopes ^{27}Al et ^{29}Si pour étudier quantitativement les phases silicates et aluminates anhydres.

L'utilisation d'un très haut champ magnétique et d'expériences de haute résolution MQ-MAS a permis d'améliorer la résolution des spectres ^{27}Al . Cette amélioration a été cruciale pour la précision de l'identification des signatures caractéristiques des phases aluminates anhydres.

Par le biais d'une approche de simulation rigoureuse, nous avons également pu déconvoluer les spectres MAS ^{29}Si de manière quantitative. L'ensemble des résonances observées ont pu être attribuées aux différentes phases anhydres en se référant aux données de la littérature.

À l'issue de ces analyses, les pourcentages massiques des phases silicates provenant des études par DRX et EPMA ont été convertis en pourcentages molaires (la masse molaire du C_2S est de 172,2 g/mol, tandis que celle du C_3S est de 228,3 g/mol). Cette démarche vise à permettre une comparaison entre les valeurs obtenus par RMN du ^{29}Si et les autres techniques d'analyse. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous :

	% molaire calculé à partir de l'analyse Rietveld	% molaire calculé à partir de l'analyse EPMA	% de Si déterminé par RMN
C_2S	26,2	16,4	18,3
C_3S	73,8	83,6	81,7

Tableau 14 : comparaison des pourcentages molaires des phases silicates calculés à partir de l'analyse Rietveld et EPMA avec les pourcentages du silicium dans la phase déterminé par RMN du ^{29}Si .

Les divergences observées entre les pourcentages de C_2S et de C_3S obtenus par différentes techniques soulignent la complexité de la caractérisation des phases dans le système d'étude. Les résultats de la DRX, mettant en avant des proportions divergeant notablement de ceux de l'EPMA, tandis que la RMN du ^{29}Si présente des pourcentages moyens entre les deux techniques.

Dans la suite de notre étude, la DRX et l'EPMA joueront un rôle essentiel. La DRX fournira une première idée sur la composition du système, notamment en termes de phases cristallines. Alors que l'EPMA offrira une visualisation de la répartition des phases, apportant des informations sur la distribution spatiale des anhydres et des hydrates.

Par ailleurs, nous accorderons une préférence à la RMN en tant que technique de confiance. Cette méthode permet l'analyse quantitative et précise de l'ensemble du volume de l'échantillon, offrant ainsi une vision globale et représentative de sa composition. De plus, elle permettra de quantifier aussi bien les phases cristallisées que les phases amorphes, offrant ainsi une approche complète de la composition du système en cours d'hydratation. La RMN se positionne ainsi comme une référence fiable pour caractériser en détail les phases présentes dans le mélange ternaire.

Les modèles attribués aux phases de départ permettront de suivre l'évolution de ces derniers lors de l'étude cinétique de l'hydratation de ce système ternaire. Cette démarche méthodique offrira une base solide pour une analyse approfondie des mécanismes impliqués dans le processus d'hydratation, permettant ainsi une meilleure compréhension des propriétés macroscopiques du mélange ternaire.

Chapitre III. Etude du mélange ternaire de liants

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la contribution de chaque liant à l'hydratation et au développement structural du système ternaire. Nous nous sommes proposé de suivre l'hydratation du mélange ternaire depuis les premières heures jusqu'à 28 jours à l'aide de différentes méthodes de caractérisation, et notamment par RMN du solide de ^{27}Al et ^{29}Si , afin de corrélérer la cinétique d'hydratation (dissolution des phases anhydres et précipitation des hydrates) à l'évolution des performances mécaniques globales.

L'utilisation de méthodes de caractérisation ex-situ, comme la RMN du solide, nous a conduit à mettre en place un protocole expérimental d'arrêt de la réaction d'hydratation afin d'assurer la stabilité des échantillons étudiés. Cette démarche est d'une importance capitale dans le contexte de l'analyse des matériaux cimentaires par RMN ou DRX. Ces techniques requièrent une étude du matériau dans un état spécifique, et une hydratation non contrôlée peut perturber cet état, compromettant ainsi la représentativité des résultats obtenus. Le stoppage de l'hydratation garantit la préservation de l'état initial des échantillons, permettant ainsi l'identification et la quantification précises des phases présentes. De plus, il permet l'étude des processus cinétiques impliqués et contribue à améliorer la reproductibilité des résultats et la validité des conclusions tirées de cette approche méthodique.

La microstructure des échantillons hydratés sera examinée par MEB et par microsonde électronique qui permettront de visualiser les phases présentes et leurs répartitions spatiales. La nature des phases cristallines présentes dans le mélange ternaire ainsi que celles résultantes de l'hydratation sera ensuite étudiée par DRX.

Comme objectif principal, nous allons ensuite employer la RMN du solide du ^{27}Al et du ^{29}Si pour étudier quantitativement les phases silicates, aluminates, aluminosilicates anhydres ou hydratées. Dans le cas de ^{27}Al , nous nous appuierons sur l'utilisation d'un très haut champ magnétique de 20 T et de techniques adaptées pour obtenir des spectres de haute résolution. Des méthodes de corrélation $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al et $\{^1\text{H}\}$ - ^{29}Si seront mises en œuvre pour attribuer l'ensemble des résonances observées aux différentes phases et nous allons décortiquer les spectres MAS quantitatifs en adoptant une approche de simulation rigoureuse. A partir des pourcentages d'aluminium et de silicium associés aux différentes phases obtenues par RMN et en utilisant quelques hypothèses simplificatrices, nous proposerons une quantification des phases anhydres et hydratées présentes à chaque stade.

Enfin, les résultats du suivi quantitatif de la cinétique d'hydratation du système entre 2 heures et 28 jours d'hydratation seront comparés aux mesures in-situ du flux de chaleur d'hydratation, aux variations dimensionnelles macroscopiques et à l'évolution des résistances mécaniques en flexion et en compression.

I. Optimisation du protocole d'arrêt de la réaction d'hydratation

Afin de suivre l'avancement de l'hydratation par les techniques d'analyses structurales ex-situ telles que la microscopie, la RMN haute résolution solide ou la DRX, il est nécessaire d'avoir des échantillons stables.

Dans le cadre du suivi de l'hydratation des ciments, la stabilisation des échantillons consiste à arrêter la réaction à des échéances bien définies par retrait de l'eau qui n'a pas encore réagi. Sans cette étape de stoppage, la réaction d'hydratation se poursuit et peut même être accélérée selon les conditions expérimentales comme dans le cas de la RMN où les échantillons sont soumis à la pression et à la température du fait de la rotation à l'angle magique. Après le stoppage, l'échantillon doit être stocké sous Argon en boîte à gants jusqu'au moment de l'analyse pour éviter sa carbonatation. De nombreuses méthodes peuvent être appliquées pour enlever l'eau résiduelle^{33,177}. Pour cette étude, nous avons opté pour le stoppage par immersion dans un solvant organique et nous avons optimisé l'étape de séchage après comparaison de plusieurs méthodes (évaporation par chauffage dans une étuve, mise sous vide statique dans un dessiccateur, mise sous vide dynamique).

La mise au point du protocole de stoppage a été réalisée sur un système ciment Portland gris-CAC-anhydrite. Un mélange de 10 g d'OPC-CAC-C\$ dans les proportions massiques de [53 : 32 : 15] a été agité pendant 10 minutes à une vitesse de 30 tours/min dans un mélangeur planétaire. Après 24 h de repos, le mélange de poudre est hydraté manuellement avec le ratio :

$$\text{Eau / liant} = 0,72$$

Il est ensuite stocké dans des conditions endogènes et à température stable (22°C) pendant la durée d'hydratation souhaitée.

Afin d'étudier le système à une échéance précise d'hydratation, il est nécessaire de le figer en éliminant rapidement l'eau libre. Pour ce stoppage, les échantillons sont préparés en fonction des techniques d'analyse auxquelles ils sont destinés. Pour les analyses par RMN ou DRX, ils sont broyés en poudre fine. L'arrêt d'hydratation commence en plongeant la poudre dans l'acétone en quantité suffisante pour couvrir la totalité de l'échantillon. La durée d'immersion doit être suffisante pour permettre au solvant de diffuser dans la matrice cimentaire et former un mélange micellaire avec l'eau libre. Cette durée dépend de la porosité, de la vitesse de diffusion et des dimensions de l'échantillon. L'équation de Stokes-Einstein¹⁷⁸ montre que la diffusion est inversement proportionnelle à la viscosité du solvant, ce qui implique la diminution de la diffusion en fonction de l'augmentation de la densité du mélange eau-acétone. A l'issue de cette étape, une importante partie du mélange de solvants est éliminée par filtration sous vide léger dans un entonnoir Büchner.

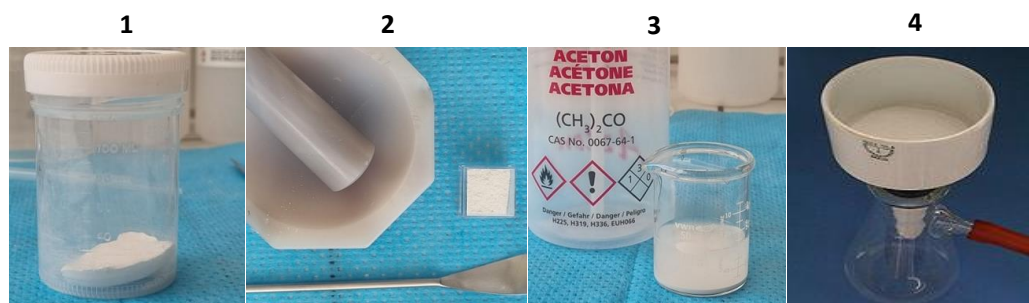


Figure 52 : Les étapes de stoppage : broyage, immersion dans l'acétone, filtration sous vide dans un entonnoir Büchner

Après cette filtration, une étape de séchage est indispensable pour retirer la totalité du mélange solvant-eau. Nous avons comparé dans la suite trois méthodes de séchage différentes.

L'efficacité du stoppage est contrôlée par RMN de l'aluminium. L'échantillon obtenu à la fin de chaque protocole est immédiatement conditionné dans un rotor 2,5mm. Les spectres ^{27}Al MAS sont acquis sur un spectromètre AVANCE 400 MHz (champ magnétique de 9,4T) à une vitesse de rotation de 30 kHz avec un nombre de scans de 512 et un délai de recyclage D1 de 0,1s.

Un premier spectre est enregistré dès la fin du stoppage. Ensuite, nous allons suivre l'évolution de l'échantillon pendant les premières 24 heures afin de nous assurer de l'arrêt de la réaction d'hydratation, et donc de la fiabilité du protocole testé.

I.1 Stoppage par échange de solvant suivi d'un séchage dans une étuve

Dans cet essai, un échantillon hydraté pendant 2 heures est plongé dans l'acétone pendant 15 minutes avant d'être filtré et placé pendant 30 minutes dans une étuve à 60°C, c'est-à-dire à une température légèrement supérieure à celle de l'ébullition de l'acétone (56,6°C¹⁷⁷). La Figure 53 montre les spectres RMN MAS ^{27}Al acquis dans les mêmes conditions expérimentales 5 minutes, 30 minutes, 1 heure et 2 heures et 30 minutes après la fin du protocole de stoppage.

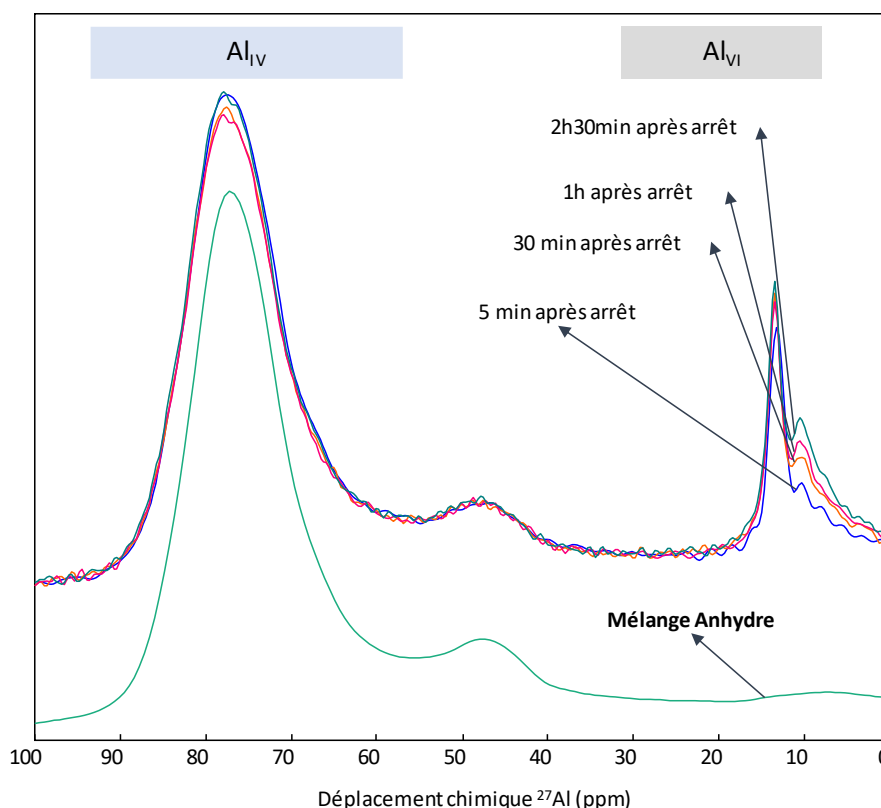


Figure 53 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant le mélange ternaire anhydre puis l'évolution d'un échantillon hydraté 2 heures arrêté par séchage à 60°C entre 5 minutes et 2h30 min après la fin du stoppage ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz)

Comme le montre la Figure 53, les signaux intenses larges et fortement superposés situés entre 90 et 40 ppm correspondent aux phases aluminates anhydres du CAC (CA et CA_2). On observe en plus sur les spectres de l'échantillon hydraté deux pics plus fins dans la zone des aluminiums octaédriques située entre 0 et 20 ppm qui ne sont pas dus au mélange anhydre, et qui correspondent à l'aluminium présent dans les produits d'hydratation. Contrairement à l'étude du mélange anhydre du chapitre précédent, les spectres de la mise au point du stoppage de réaction ont été acquis sur un spectromètre AVANCE 400 MHz. A ce champ de plus faible intensité (9,4T contre 20T), l'effet de l'interaction quadripolaire de second ordre est beaucoup plus fort, les signaux sont élargis et il n'est plus possible de distinguer les différents environnements du CAC. Ceci n'est pas gênant pour cette étude, car les produits d'hydratation attendus à court terme ne sont composés que d' Al_{VI} que l'on distingue parfaitement des Al_{IV} (cf. chapitre I §IV.3.2).

D'après leur déplacement chimique, les pics dans la zone des Al_{VI} correspondent à l'Ettringite¹⁶² (≈ 13 ppm) et aux AFm¹⁷⁹ (≈ 10 ppm). La résolution des spectres ne nous permet pas de rentrer dans le détail de la description de l'hydratation du ternaire, mais ce qui nous intéresse ici, c'est de vérifier que nos échantillons sont stables, c'est-à-dire que leur signature spectrale n'évolue pas au cours du temps. La Figure 53 montre très clairement que les pics associés aux phases hydrates augmentent entre 5

minutes et 2h30 après la fin du protocole de stoppage indiquant que la réaction n'a pas été arrêtée par l'échange de solvant et le séchage de 30 minutes en étuve à 60°C.

I.2 Stoppage par mise dans un dessiccateur sous vide statique

Dans ce second essai, nous avons tenté d'éliminer le mélange eau-acétone en plaçant l'échantillon dans un dessiccateur sous vide ($\approx 10^{-2}$ bars) pendant 24 heures. La Figure 54 compare les spectres RMN MAS ^{27}Al enregistrés 5 minutes et 24 heures après la fin du protocole de stoppage d'un échantillon hydraté 2 heures.

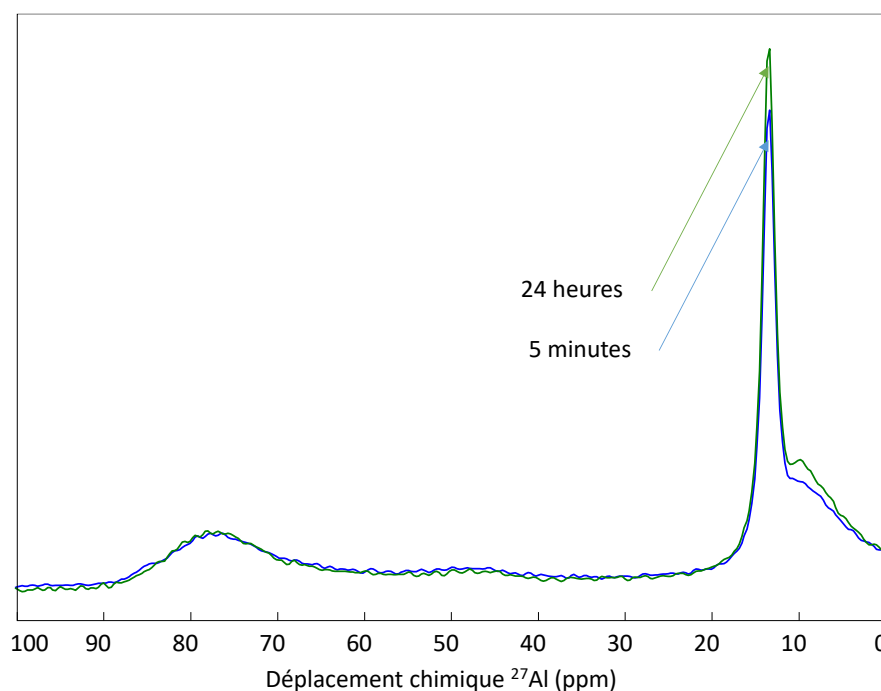


Figure 54 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant l'évolution d'un échantillon hydraté 2 heures arrêté par mise dans un dessiccateur sous vide statique (24h) entre 5 minutes et 24h après la fin du stoppage ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz)

On constate que les pics situés entre 0 et 20 ppm, associés aux phases hydrates, augmentent entre 5 minutes et 24 heures après la fin du stoppage, prouvant que la réaction n'a pas été arrêtée à l'issue de ce protocole.

Ces spectres montrent également une diminution importante du signal des phases anhydres par rapport à l'échantillon précédent (stoppage par mise dans une étuve). Nous avons estimé le rapport $\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$ pour les deux échantillons par intégration des signaux RMN. On a obtenu un rapport $\text{Al}_{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{IV}}$ de 2,3 pour l'échantillon mis dans le dessiccateur (24h), contre 0,3 pour l'échantillon séché dans une étuve à 60°C (30 min). Cette comparaison montre que le deuxième échantillon a continué à évoluer dans le dessiccateur puisque la quantité de phases hydrates formées est plus importante. Ceci est une preuve supplémentaire que cette méthode de séchage n'est pas efficace.

I.3 Stoppage par échange de solvant suivi d'une extraction sous vide dynamique

Le troisième protocole testé consiste à remplacer l'étape de séchage du mélange hydraté en étuve par un pompage dynamique sous vide. Pour ce faire, nous avons placé pendant 15 min l'échantillon hydraté 2h préalablement mis dans l'acétone (15min) et filtré, dans le sas d'une boîte à gants pompée en continu avec une pompe primaire à 10^{-3} bars.

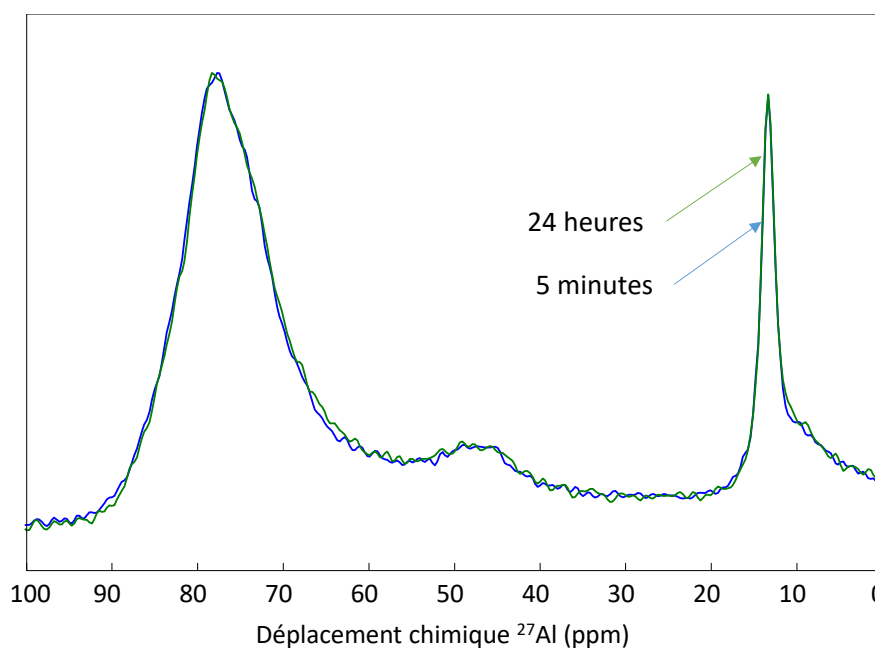


Figure 55 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant l'évolution d'un échantillon hydraté 2 heures arrêté par mise dans le SAS sous vide dynamique, entre 5 minutes et 24 heures après la fin du stoppage ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz)

La Figure 55 montre les spectres ^{27}Al MAS acquis 5 min et 24 heures après la fin du protocole adopté. Cette fois, le signal des hydrates n'évolue pas pendant les 24 heures qui suivent la fin du stoppage, signe d'un arrêt de la réaction. La méthode par échange de solvant et séchage sous vide dynamique a été adoptée pour la suite de cette étude.

I.4 Optimisation du temps d'immersion dans l'acétone pour le stoppage

Après avoir choisi la technique de séchage, nous nous sommes intéressés à l'optimisation du temps d'immersion de l'échantillon dans l'acétone.

- **Essai de stoppage sur l'échantillon OPC-CAC-Anhydrite hydraté 2 heures**

Nous avons réalisé trois essais en diminuant progressivement le temps de séjour dans l'acétone. Nous avons comparé les stoppages avec des temps d'immersion de 15min, 5min et d'une seule minute suivis d'une filtration Buchner et mise sous vide dynamique pendant 15 minutes. Les échantillons issus des

trois essais ont été analysés à chaque fois 5 minutes après la fin du protocole. La Figure 56 ci-après montre que les spectres obtenus pour les trois temps d'immersion sont identiques. On observe que l'intensité du pic de l'Ettringite ainsi que le signal plus large des AFm ne varient pas, la réaction est arrêtée quel que soit le temps passé dans l'acétone.

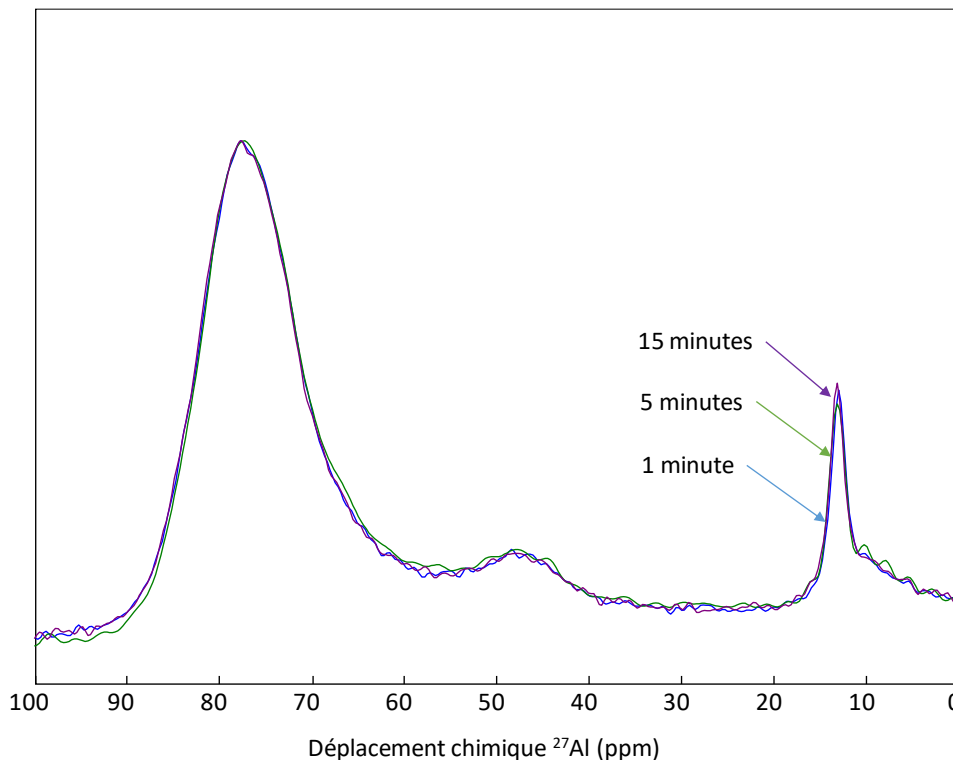


Figure 56 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant les échantillons hydratés 2 heures arrêtés par mise dans l'acétone 15min, 5min et une minute puis dans le SAS sous vide dynamique 15 minutes ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz)

- **Essai de stoppage sur l'échantillon OPC-CAC-Anhydrite hydraté 4h30**

Nous avons ensuite appliqué les stoppages avec temps d'immersion d'une minute et de 5 min dans l'acétone à un échantillon ayant une échéance d'hydratation de 4h30min. La Figure 57 compare les spectres enregistrés à 5 min et 24h après la fin du protocole pour ces deux temps d'immersion. On observe que les intensités des pics de l'Ettringite et surtout des AFm continuent à augmenter pendant les 24 heures qui suivent la fin du stoppage, la réaction n'est pas arrêtée.

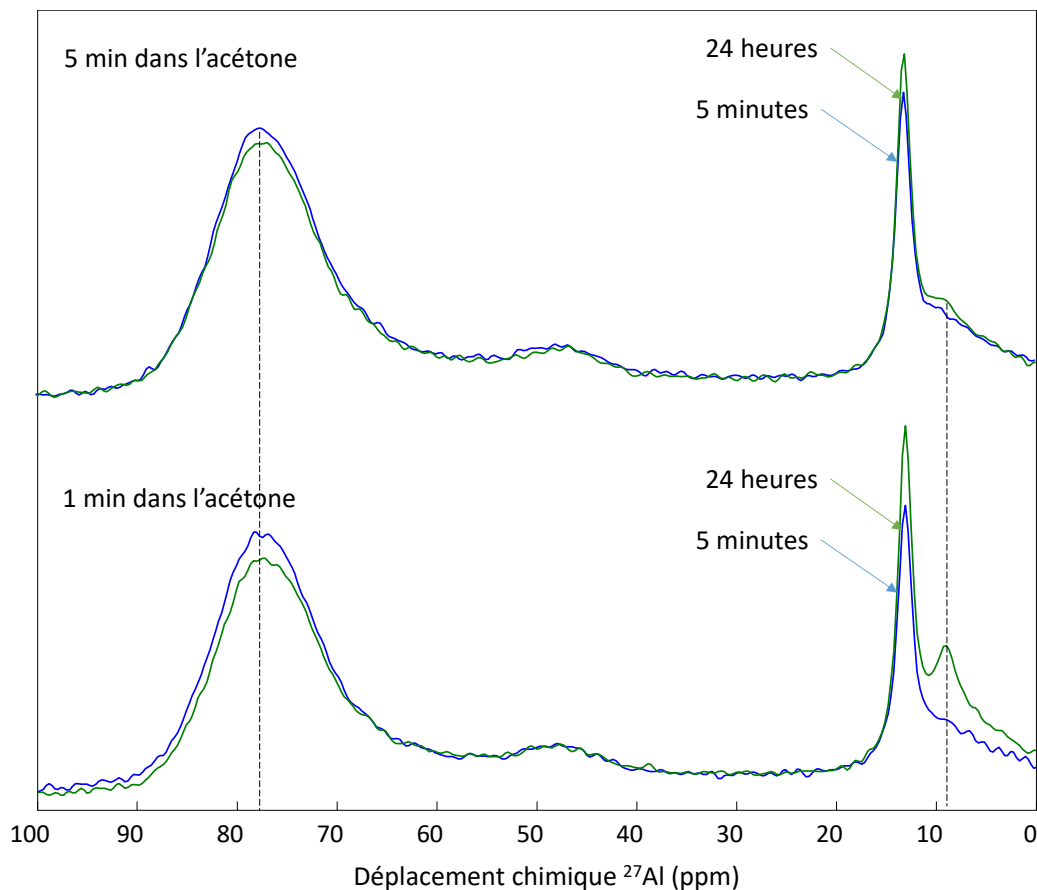


Figure 57 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant l'évolution entre 5 minutes et 24 heures après la fin du stoppage des échantillons hydratés 4h30 arrêtés par mise dans l'acétone pendant 1min et 5 min puis dans le SAS sous vide dynamique ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz)

La matrice cimentaire devient de plus en plus rigide au fur et à mesure de l'avancement de l'hydratation, ce qui rend plus difficile la pénétration de l'acétone dans les pores pour former un mélange avec l'eau libre. Par conséquent, il n'est pas surprenant que la durée d'immersion nécessaire pour permettre au solvant d'imprégner pleinement l'échantillon solide soit prolongée.

Pour arrêter la réaction, nous avons donc dû augmenter le temps d'immersion dans l'acétone à 15 minutes pour l'échantillon hydraté 4h30. Nous avons ensuite appliqué notre protocole de stoppage. La Figure 58 montre que les spectres obtenus à 5min et 24 heures après stoppage sont parfaitement identiques. La réaction d'hydratation est bien stoppée.

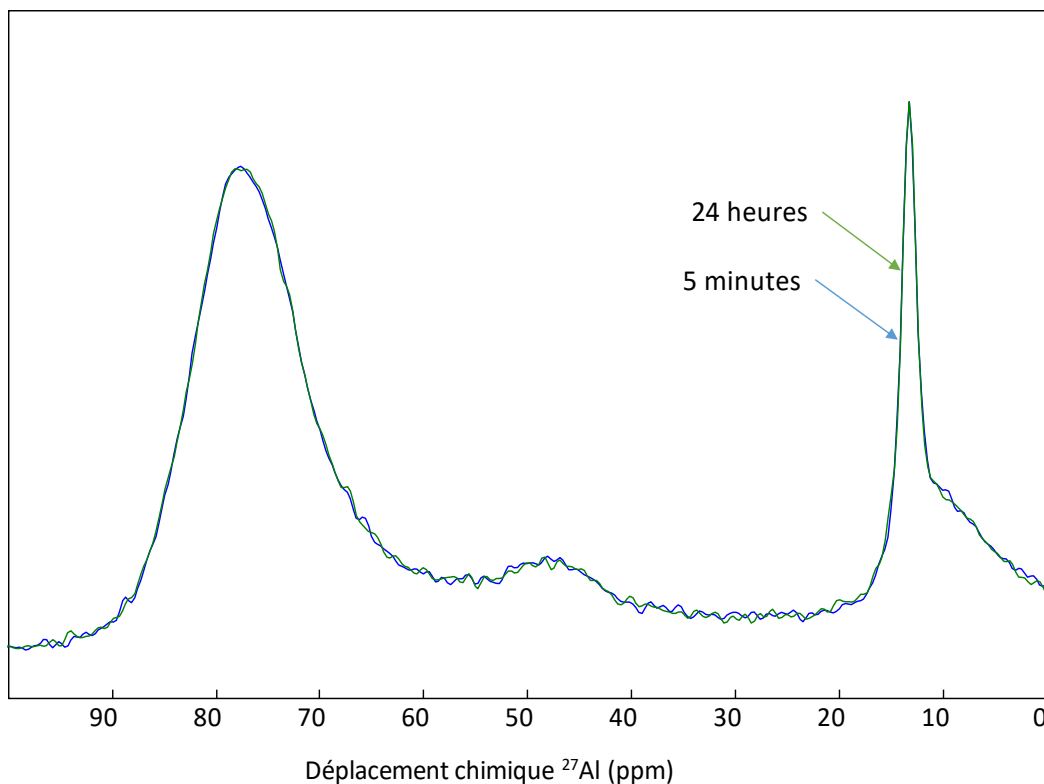


Figure 58 : Spectres RMN MAS ^{27}Al comparant l'évolution d'un échantillon hydraté 4h30min arrêté par mise dans l'acétone pendant 15 min puis le SAS sous vide dynamique, entre 5 minutes et 24 heures après la fin du stoppage ($B_0=9,4\text{T}$, rot. 30kHz)

Ce protocole d'arrêt de l'hydratation sera donc appliqué sur tous les échantillons sous forme de poudre étudiés dans la suite.

II. Suivi de l'hydratation du système ternaire de liants T1

Les échantillons du système ternaire T1 ont été préparés par mélange de ciment Portland blanc, ciment alumineux et sulfate de calcium dans les proportions massiques [53 : 32 : 15] suivant la méthodologie décrite précédemment puis hydratés dans des conditions endogènes avec le ratio :

$$\text{eau} / \text{liant} = 0,72$$

Les réactions d'hydratation ont été stoppées avec le protocole mis au point précédemment avant analyse. Les échantillons ont été stockés sous argon afin d'éviter la carbonatation et la contamination par l'humidité de l'air.

II.1 Identification des phases cristallines par DRX

Les échantillons hydratés, dont l'hydratation a été stoppée conformément au protocole détaillé dans la section précédente, ont été analysés par DRX. Cette démarche avait pour objectif d'identifier les

phases cristallines anhydres et les hydrates présents dans ces échantillons. La Figure 59 regroupe les diffractogrammes des échantillons du système T1 hydratés entre deux heures et 28 jours.

Le programme de recherche et identification EVA (BRUKER) et la base de données du centre internationale des données de diffraction ICDD ont été utilisés pour l'identification des phases cristallines anhydres et hydratées. Les formules chimiques des phases observées dans les échantillons hydratés de 2h à 28 jours sont regroupées dans le Tableau 15.

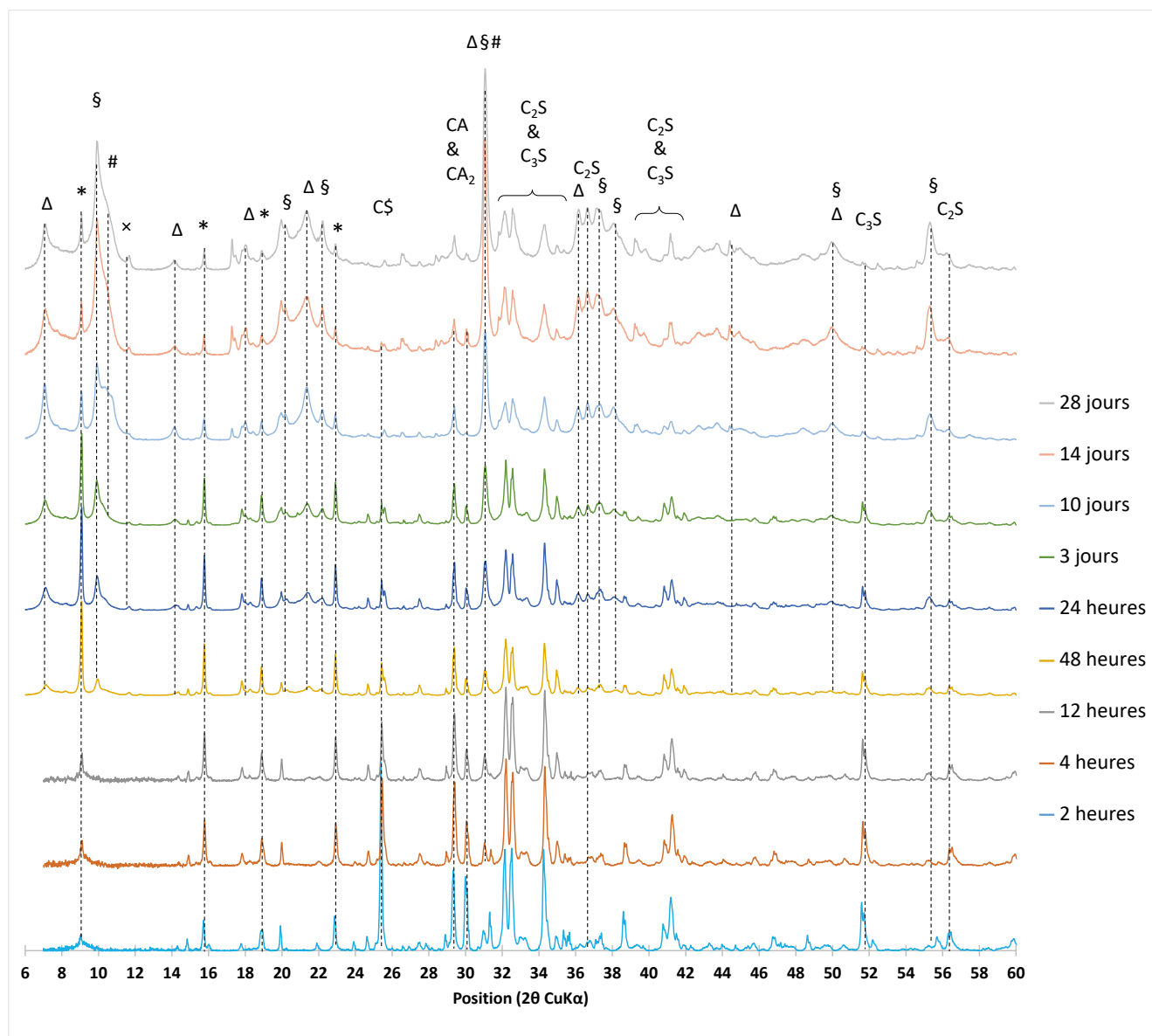


Figure 59 : Analyse par DRX des échantillons hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm-1, #: AFm-2, $\times$: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA₂: dialuminat de calcium, C₂S: belite, C₃S: alite)

Phase	Formule chimique EVA
CA	CaOAl_2O_3
CA_2	CaOAl_4O_6
C_2S	Ca_2SiO_4
C_3S	Ca_3OSiO_5
anhydrite	CaSO_4
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$
AFm-1	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$
AFm-2	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{OH}(\text{CO}_3)_{0,5} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$
Stratlingite	$\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_{10} \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$
Gypse	$\text{CaSO}_4\text{H}_2\text{O}$

Tableau 15 : Formules chimiques des phases anhydres et hydratées identifiées avec le logiciel EVA

Les résultats obtenus dévoilent de nombreuses similitudes avec les études antérieures réalisées par DRX sur des mélanges à base de liants sulfoalumineux et silicaté^{130,180}.

A l'échéance de deux heures, on distingue les pics intenses situés à 29° et 30° caractéristiques des phases aluminates de départ, CA et CA_2 . Leurs intensités diminuent significativement à partir de 2 heures témoignant ainsi une dissolution importante de ces deux phases. A cette échéance, on distingue également un pic de diffraction intense situé à 25,5° et attribué à l'anhydrite. Au fur et à mesure que les phases aluminates et l'anhydrite se dissolvent, on observe la formation d'Ettringite grâce à son pic de diffraction caractéristique à 9°. Cette phase continue à se former en quantité importante entre 2 et 48 heures où on observe que cette raie atteint un maximum puis commence à diminuer.

A partir de 12 heures d'hydratation la dissolution des phases silicates C_2S et C_3S , dont les pics principaux sont situés entre 32° et 34°, commence à avoir lieu et déclenche ainsi la précipitation des phases hydrates silicates et aluminosilicates, dont la Stratlingite¹⁸⁰. En effet, cette phase possède un pic caractéristique à 7° qu'on observe distinctement à partir de 24 heures d'hydratation. A cette échéance, on observe également l'apparition d'un pic caractéristique à 10° attribué aux phases AFm et principalement au monosulfoaluminate. On notera que ce pic possède une forme asymétrique élargie attribué à la variabilité structurale des phases AFm formées. En effet, la position de ce pic de diffraction varie significativement en fonction du nombre de molécules d'eau dans l'interfeuillet et du degré de carbonatation de l'AFm (par exemple, la présence de 11 molécules d'eau au lieu de 16 dans l'interfeuillet du monosulfoaluminate conduit à une diminution du paramètre de maille c de 30,7 à 26,4 Å et un déplacement du pic de diffraction de 2° vers les hauts angles). De plus, les études réalisées par Pelletier et al.¹⁸⁰ sur les systèmes ternaires composés d'anhydrite et de ciments Portland et

sulfoaluminate révèlent la formation potentielle de plusieurs types de phases AFm, incluant le monosulfoaluminate de calcium. Par ailleurs, l'élargissement du pic de diffraction peut être corrélé à la coexistence du monosulfoaluminate et du OH-AFm¹⁸⁰. A l'échéance de 10 jours, on distingue également un pic de faible intensité fortement superposé à celui des AFm ($2\theta \sim 10^\circ$). L'indexation de ce pic de faible intensité est délicate et nous l'attribuons à un second type d'AFm plus ou moins carbonaté¹⁸¹.

La diminution continue du pic principal de l'anhydrite à $25,5^\circ$ en fonction de l'avancement de la réaction aboutit à une consommation pratiquement complète de cette phase après 3 jours d'hydratation. À cette échéance, l'apparition d'un pic associé au gypse sur le diffractogramme se révèle inattendue du point de vue réactionnel. Néanmoins, l'attribution précise de ce pic représente un défi en raison de la complexité du diffractogramme et de la faible intensité du signal observé. Il est impératif de souligner que la proposition d'une association de ce dernier avec le gypse reste une hypothèse, en raison des limites liées à cette méthode.

D'autre part, la dissolution des phases silicates C_2S et C_3S semble être plus lente que celle des phases aluminates. A l'échéance de 3 jours, on observe encore deux pics importants de ces phases contre une consommation importante des phases aluminates dont l'intensité des pics diminue significativement entre 12 heures et 10 jours.

A partir de 10 jours d'hydratation, des pics plus larges (phases peu cristallisées) apparaissent en dessous du pic de CA_2 . Le pic principal de l'anhydrite à $25,5^\circ$ continue à diminuer en fonction de l'avancement de la réaction ; on note la consommation quasiment totale de cette phase à 10 jours.

A l'échéance de 28 jours, les signatures des phases hydrates aluminates et aluminosilicates sont dominantes sur le diffractogramme, néanmoins, on distingue des traces de phases silicates de départ résiduelles, notamment le C_2S .

Il faut également souligner l'apparition d'élargissements sur les diffractogrammes, manifestés en dessous des pics attribués aux phases AFm et à la Stratlingite, à partir de 24 heures d'hydratation. Ces élargissements sont localisés dans les zones 2θ : [20-24], [36-40], [42-46] et [55-57]. Ces environnements sont attribués aux phases hydratées C-A-S-H qui présentent un certain désordre structural ou faible cristallinité, ce qui rend leur observation et quantification par DRX difficile. Leurs signaux restent peu significatifs entre 1 et 3 jours, mais au-delà de trois jours d'hydratation, ils augmentent parallèlement avec la diminution du signal de C_2S et C_3S .

Si ces diffractogrammes nous ont permis d'identifier la formation des différentes phases hydrates au dépend de la consommation des phases anhydres de départ, il ne nous a pas été possible de réaliser

une étude cinétique quantitative par la méthode de Rietveld, du fait de la nature trop complexe du mélange de plusieurs liants conduisant à de nombreuses superpositions des pics des phases anhydres et hydratées, ainsi que de la présence de phases hydratées présentant un désordre structural et dont les pics de diffraction sont larges et peu résolus.

II.2 Observation par microscopie électronique à balayage

Nous avons réalisé des analyses MEB sur deux échantillons T1 hydratés 3 et 14 jours en collaboration avec le Centre Technique et Bureaux LIMMAT Sika-Zurich.

Pour ces analyses, les échantillons doivent être massifs et non pulvérulents, nous avons donc adapté notre protocole de séchage afin d'avoir un retrait total de l'eau libre piégée dans les blocs d'échantillons. La vitesse de diffusion du solvant dans la matrice cimentaire diminue en fonction de l'augmentation de la taille de l'échantillon et de l'avancement de l'hydratation (rigidification du matériau) ce qui implique l'extension du temps d'imprégnation dans l'acétone pour avoir un maximum de diffusion de cette dernière dans les pores. De même, le retrait du mélange eau-acétone par séchage sous-vide dynamique nécessitera plus de temps pour les mêmes raisons. On a donc procédé à la préparation des échantillons comme suit : une tranche de l'échantillon hydraté ($L \times l \times H : 4 \times 1 \times 0,5$ cm) a été imprégnée dans l'acétone pendant 24 heures, puis séchée sous vide (10^{-3} bars) pendant 24 heures et stockée sous argon.

Des observations MEB de surfaces de fractures ont été effectuées avec une tension d'accélération de l'ordre de 10 kV afin d'assurer une bonne résolution spatiale. Les images regroupées sur la Figure 60 comparent deux échantillons T1 hydratés 3 et 14 jours.

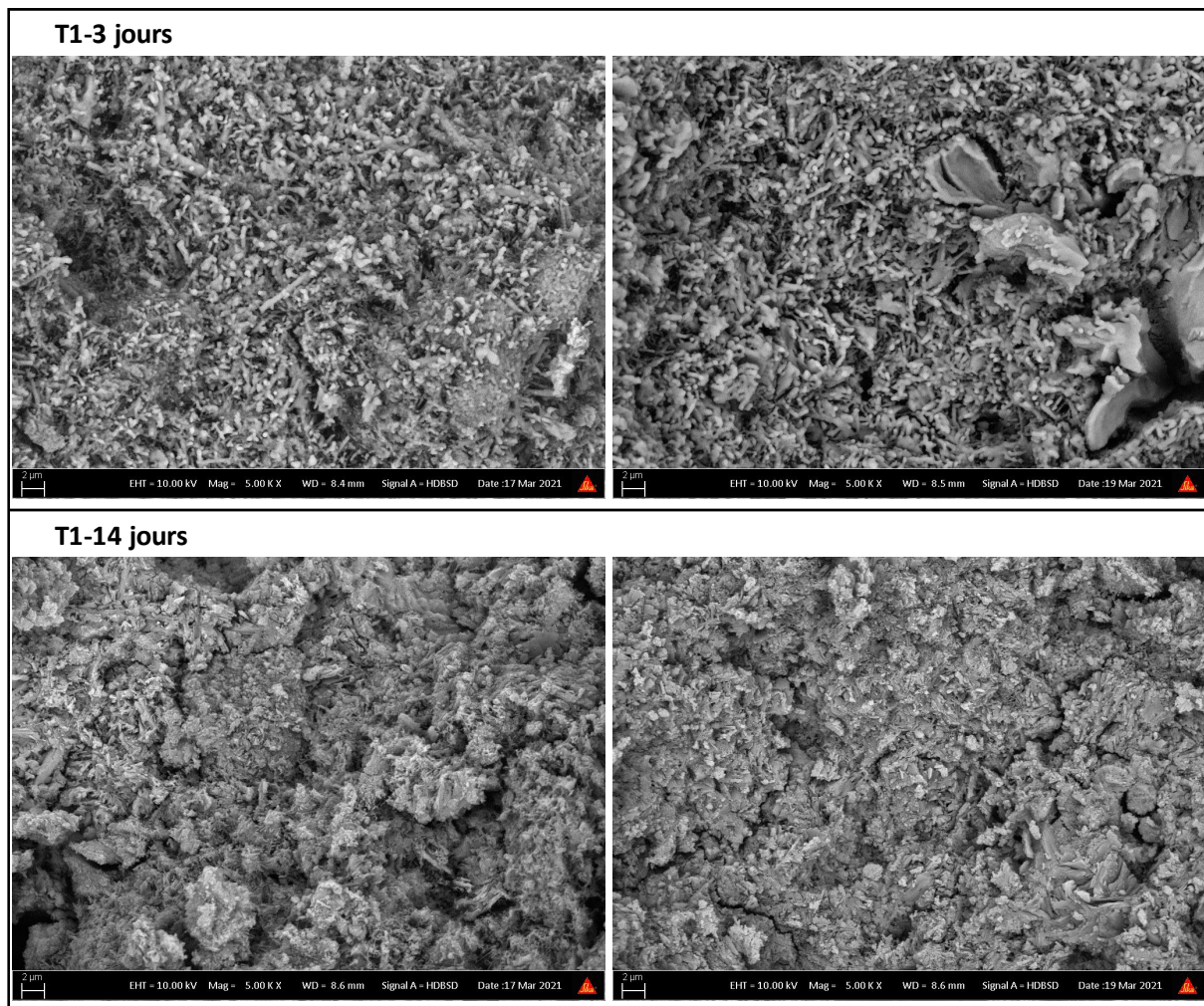


Figure 60 : Image MEB des surfaces de fracture des échantillons T1 hydratés 3 et 14 jours.

Les images des surfaces de fractures (cf. Figure 60) permettent d’observer l’arrangement des grains et des hydrates, leurs tailles, leurs formes ainsi que la porosité résiduelle. La microstructure de la surface de fractures des échantillons hydratés 3 et 14 jours montre une matrice désordonnée. A l’échéance de 3 jours, il est possible de distinguer des hydrates sous forme de fines aiguilles, témoignant la présence de l’Ettringite. Les images permettent également de voir l’effet de l’avancement de l’hydratation sur la microstructure ainsi que sur la densité du système. Comme attendu, on observe un comblement de la porosité et donc une augmentation de la densité du matériau entre 3 et 14 jours du fait de la formation de phases hydrates. Il faut noter que les aiguilles d’Ettringite sont très peu visibles à 14 jours.

Les deux premières images de la Figure 61 (grossissement X 20 000) montrent qu’à 14 jours la microstructure est inhomogène, on y retrouve de fines plaquettes de phases hydrates cristallisées se chevauchant principalement attribuées aux AFm et à la Stratlingite¹⁸².

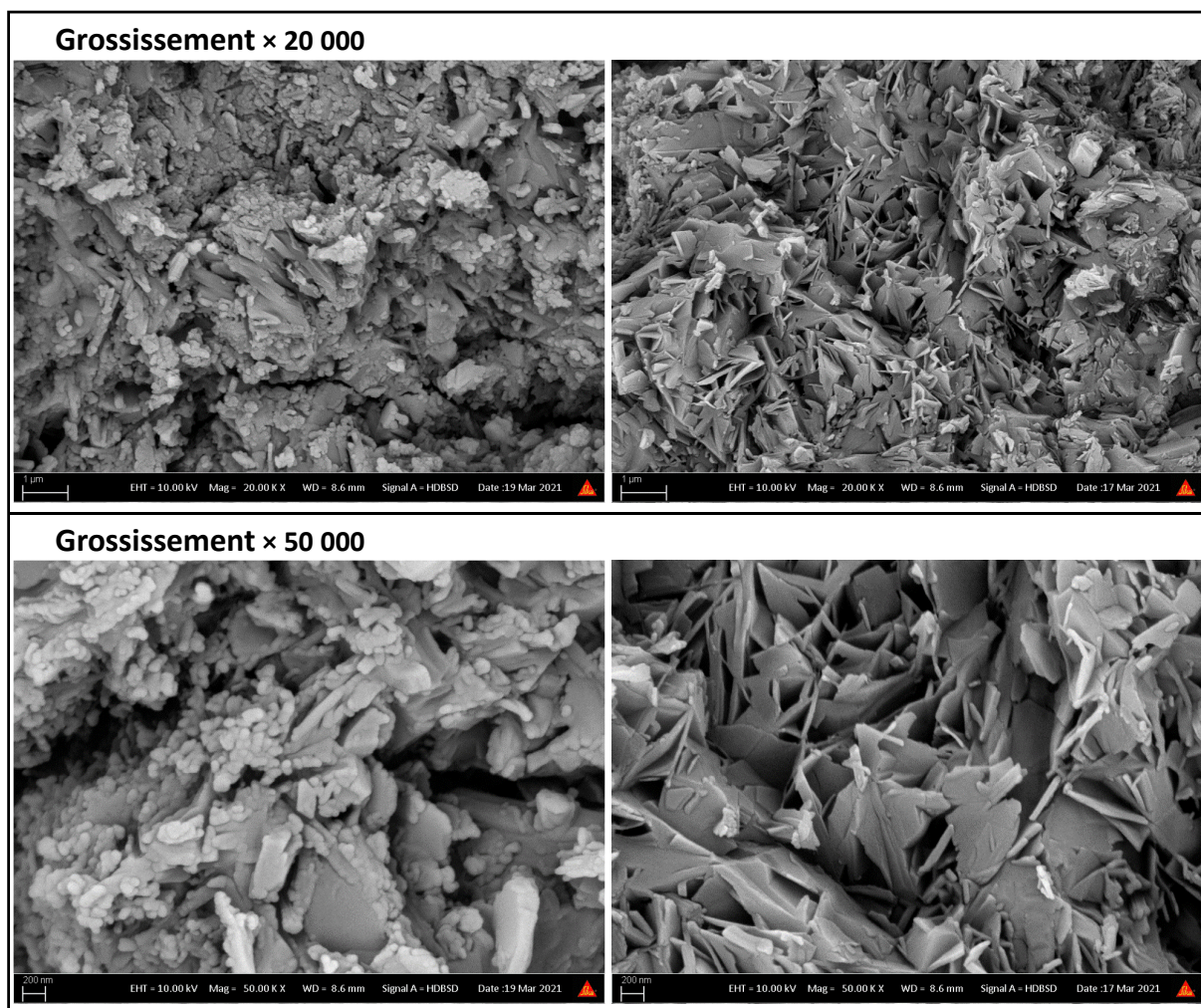


Figure 61 : Image MEB des surfaces de fracture de l'échantillon T1 hydraté 14 jours avec deux grossissements.

Avec un grossissement plus important ($\times 50\,000$), on observe une matrice désordonnée dans laquelle des particules de plus petite taille couvrent les plaquettes, il s'agit de germes d'hydrates, notamment des C-A-S-H distingués par leurs tailles réduites et faible cristallinité. A cause de la diminution de l'espace poreux disponible, le développement des cristaux devient limité ce qui oriente le système vers la création de germes de petite taille pour consommer les ions disponibles en solution. Ces derniers vont remplir l'espace disponible, dont la surface des plaquettes de phases hydratées.

II.3 Localisation et identification des phases hydratées par EPMA

Afin de caractériser la chimie des phases constituant le matériau, une analyse de surface par microsonde électronique a été conduite en collaboration avec le BRGM d'Orléans par Stéphane Gaboreau. Les informations détaillées concernant l'acquisition et le post traitement des données sont décrites dans l'article de Gaboreau et al.¹⁸³. Cette méthode permet de quantifier les phases micrométriques cristallisées et mal cristallisées (amorphes), même lorsque les quantités sont

inférieures à 1wt.%. Pour chaque phase, la composition chimique est également fournie. Cette méthode est basée sur l'analyse de la surface et l'acquisition de cartes élémentaires en 2D, avec une taille de pixel de 2 μm . Un échantillon hydraté 14 jours, a été préparé par mise dans l'acétone pendant 24 heures, puis séché sous vide (10^{-3} à 10^{-4} bar) pendant 24 heures. Il a été ensuite imprégné à l'aide d'une résine acrylate et poli avec des solvants organiques pour éviter la dissolution des phases cimentaires au cours de la préparation. La section polie a enfin été métallisée par dépôt d'une couche fine de carbone et analysée.

Le programme analytique utilisé permet l'acquisition d'une image électronique en mode rétrodiffusé « BSE » et l'analyse des différents éléments chimiques majeurs constituant le matériau (cf. Figure 62). Les courbes de calibration sur les différentes cartes sont exprimées en pourcentage massique élémentaire (Atome wt.%). Ces cartes permettent de visualiser la distribution spatiale des éléments chimiques. Certaines cartes élémentaires comme le calcium, le magnésium ou le silicium permettent de visualiser des morphologies de grain. D'autres éléments comme le soufre sont plus dispersés. On ne distingue pas clairement de grains riches à la fois en Ca et Al qui pourraient correspondre aux phases du CAC. La taille du pixel de 2 μm (taille de la poire d'interaction électron/matière) peut expliquer la difficulté à discriminer des phases nanométriques comme celles observées sur les illustrations MEB (cf. Figure 60 et Figure 61).

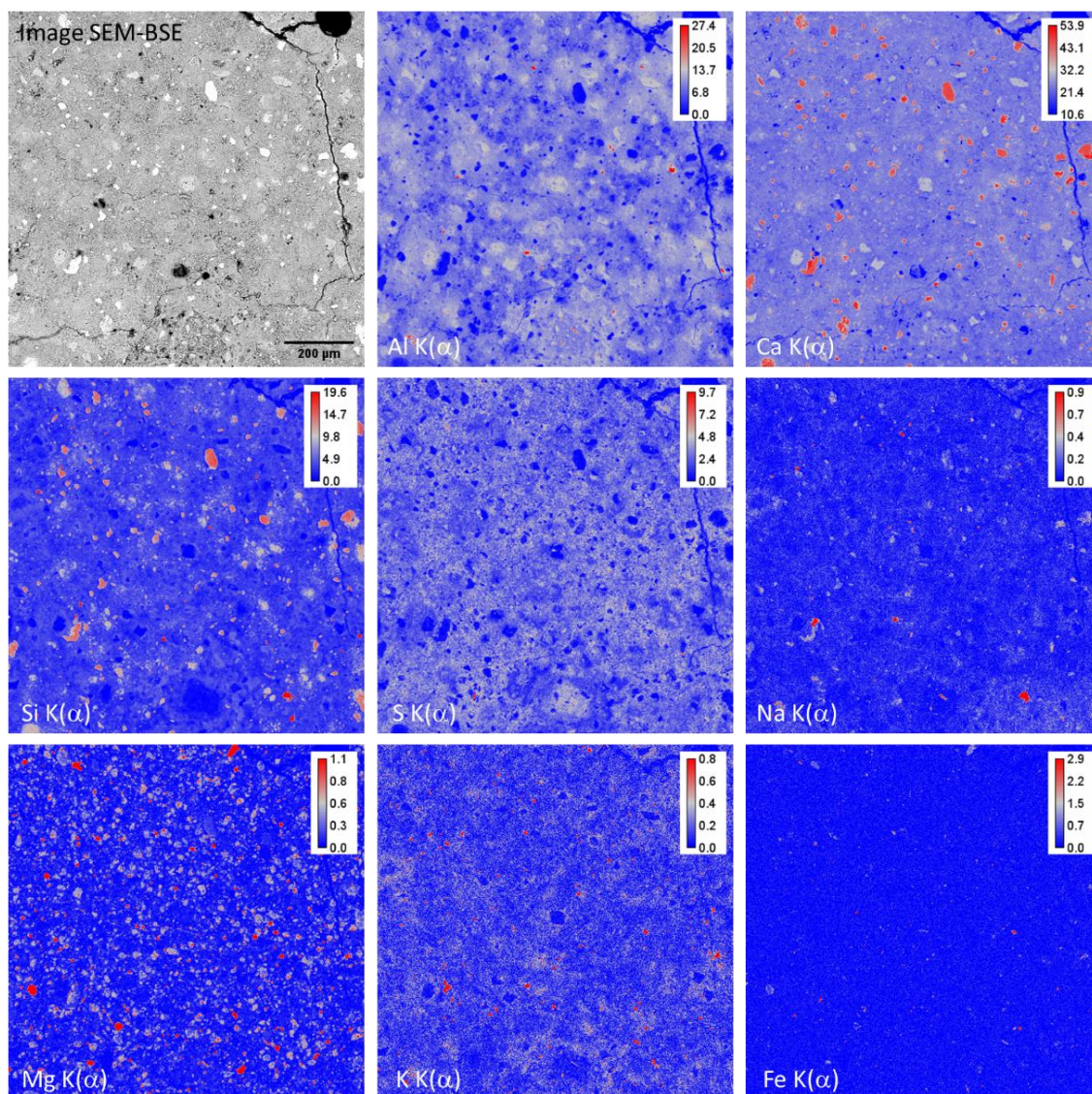


Figure 62 : Image BSE cartes et cartes des éléments : Ca, Al, Si, S, Mg, Na, Fe et K du système ternaire hydraté 14 jours

Le logiciel utilisé, pour le traitement de ces cartes élémentaires, permet de traiter l'ensemble des pixels des différentes cartes pour les projeter dans des diagrammes binaires ou ternaires (cf. Figure 63). Les pôles des diagrammes sont choisis pour discriminer des clusters de pixels relatifs à des phases cimentaires. Les pôles purs théoriques de différentes phases cimentaires (anhydres et hydrates) sont superposés aux diagrammes ternaires pour identifier les phases de la surface analysée. Le traitement permet d'utiliser les éléments chimiques, mais également la somme des oxydes de chaque pixel, qui prend en compte la porosité dans le volume examiné. L'hydrogène et le carbone ne pouvant pas être analysés à la microsonde électronique, la somme des oxydes des pixels sera < à 100 wt.% pour des phases hydratées ou carbonatées. Elle sera également différente de 100 wt.% pour des phases poreuses.

Pour traiter ces images, nous avons utilisé la même méthodologie que pour l'échantillon anhydre (cf. Chapitre II § II).

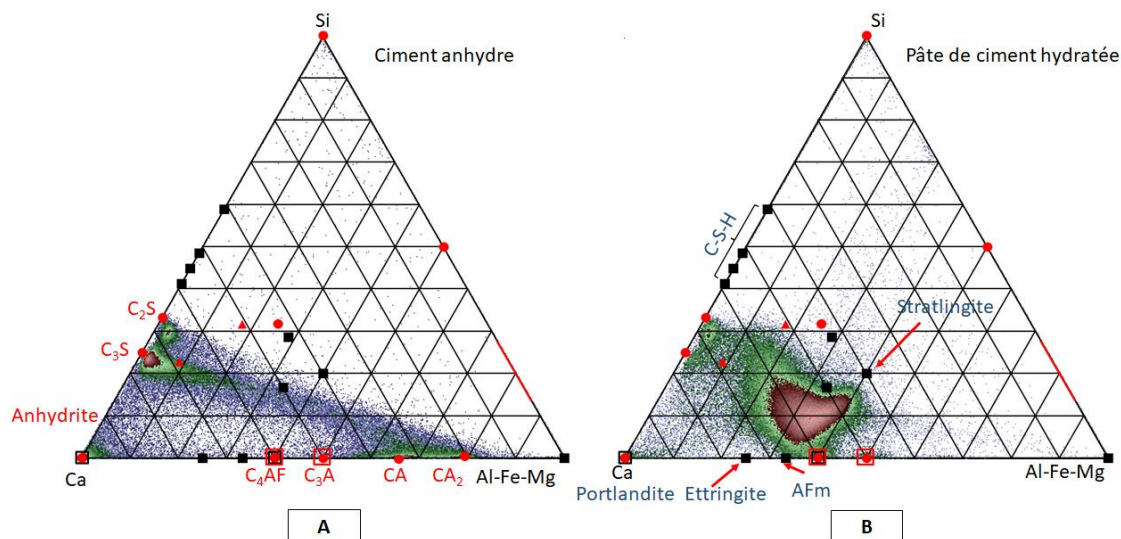


Figure 63 : Projection des pixels cartographiés pour le mélange anhydre (A) et pour la pâte de ciment hydratée à 14 jours (B) dans le système Si-Ca-AlFeMg. Superposition des compositions théoriques des phases anhydres et hydratées

La Figure 63 montre la projection des pixels de la zone cartographiée pour le mélange anhydre et hydratée dans un diagramme ternaire « Calcium-Silicium-Aluminium + fer + magnésium ». Sur ce diagramme, nous avons superposé les compositions théoriques des principales phases du mélange anhydre (C_2S , C_3S , CA, CA_2 et l'anhydrite $CaSO_4$) et les éventuelles phases hydratées.

Sur le diagramme ternaire de l'échantillon hydraté, on distingue plusieurs clusters (amas) de pixels. On observe d'abord un cluster large et intense, couvrant une large gamme de composition et correspondant à la grande majorité des hydrates formés.

On distingue deux clusters de tailles réduites situés sur le segment calcium-silicium qui correspondent aux C_3S et C_2S résiduels du ciment Portland et qui sont aussi mis en évidence par DRX. Nous observons également quelques pixels situés sur le segment calcium-aluminium/fer/magnésium qui correspondent au CA résiduel du ciment alumineux. L'absence de pixels attribués au CA_2 témoigne de son hydratation totale à cette échéance, en cohérence avec l'observation précédente par DRX. On observe également deux petits clusters situés sur le segment calcium-aluminium/fer/magnésium à des rapports Ca/Al-Fe-Mg de 1,5 et 1, proche des stœchiométries de C_3AH_6 et de C_2AH_8 . On notera cependant que ces clusters représentent un nombre très faible de pixels (<1-2%). Par ailleurs, la présence des phases cristallines C_3AH_6 et C_2AH_8 n'a pas été mise en évidence sur les diffractogrammes. Il est toutefois impératif d'adopter une approche prudente lors de l'interprétation de ces clusters, particulièrement en absence d'information sur l'hydrogène. Ainsi, l'hypothèse adoptée suggère que ces agrégats pourraient résulter de grains anhydres en cours d'hydratation, plutôt que d'être assimilés à des hydrates. Nous observons également un cluster de taille très réduite concentré au niveau du pôle calcium du diagramme ternaire qui pourrait correspondre à la Portlandite, qui elle aussi n'a pas été mise en évidence sur les diffractogrammes, ce qui peut être expliqué par la complexité de ce dernier.

A partir de ces diagrammes ternaires, il est possible de sélectionner des pixels et de rétro-projeter la zone sélectionnée sur l'image « BSE » pour localiser spatialement les phases identifiées sur la zone cartographiée. La segmentation, pas à pas, permet de travailler sur les pixels résiduels après chaque étape. La première étape de segmentation consiste à soustraire les pixels correspondant à la macroporosité en sélectionnant les pixels dont la somme des oxydes est inférieure à 45% (cf. Figure 64). Cette sélection est rétroprojetée sur l'image BSE pour vérifier la spatialisation de la sélection. Une fois segmentés, ces pixels sont soustraits du diagramme ternaire. La seconde étape consiste à sélectionner les pixels restants ayant une somme d'oxydes moyennée autour de 100 wt.%. Ces pixels sont attribués aux phases anhydres sur l'histogramme de fréquence de somme des oxydes, puis rétro-projeté sur l'image BSE pour créer la carte minéralogique (cf. Figure 68).

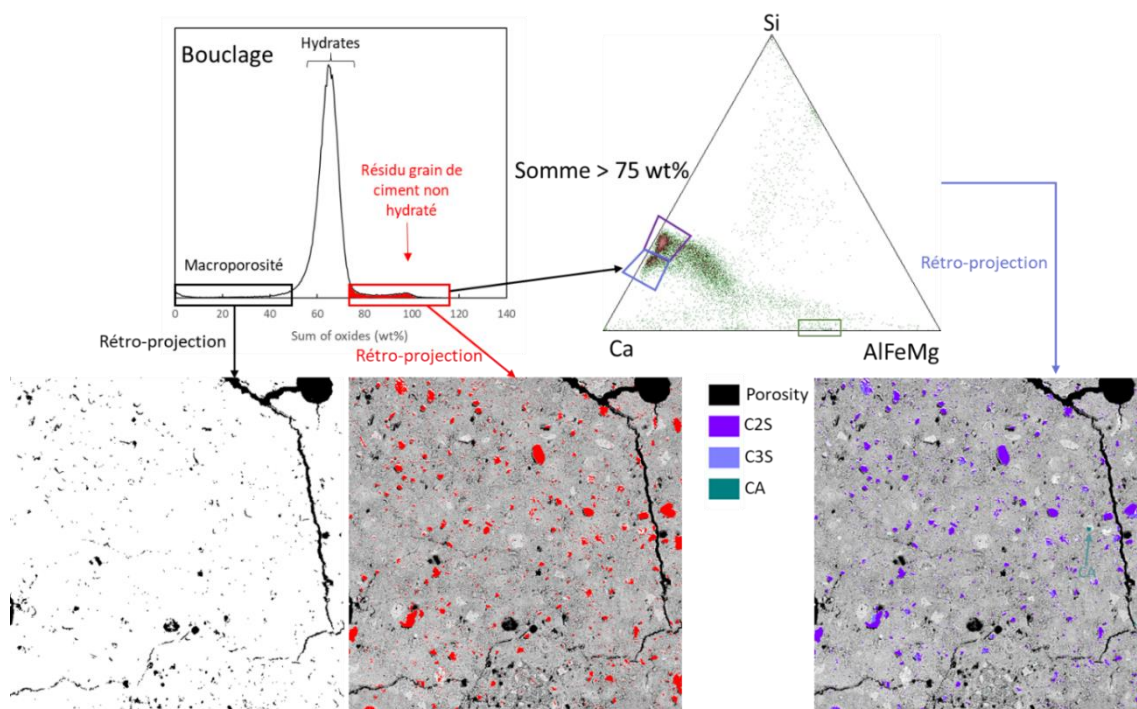


Figure 64 : Histogramme de fréquence de pixels en fonction des pourcentages massiques des oxydes et projection des pixels dans le diagramme ternaire Ca – Si – Al /Fe/Mg dont la somme des oxydes est supérieure à 75% en masse. Les cartes montrent la segmentation de la macroporosité et des pixels avec une somme d'oxydes supérieure à 75% en masse (en rouge). Projection des pixels sélectionnés (Masse > 75%) et segmentation pas à pas pour identifier les différentes phases dont les pixels ont une somme supérieure à 75%.

Les pixels restant après cette étape correspondent au mode centré autour de 60wt.% sur l'histogramme de fréquence (cf. Figure 64). Ces pixels restants ont été projetés dans le diagramme Si-Ca-AlFeMg (cf. Figure 65).

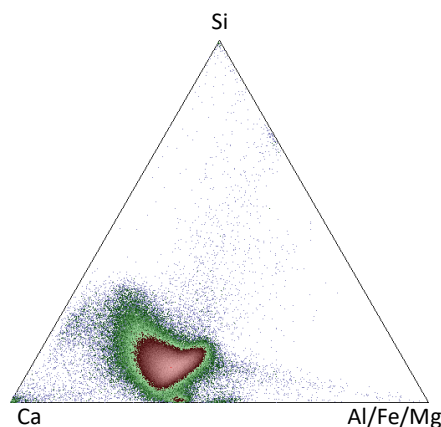


Figure 65 : Diagramme ternaire en fonction des éléments Ca – Si – Al /Fe/Mg et la superposition des pixels restant de la segmentation des phases anhydres (l'étape précédente)

Sur cette projection, on observe l'amas principal des pixels, large et étalé, s'écartant du segment Ca-AlFeMg (enrichissement en Silicium), ainsi que plusieurs clusters de petites tailles et de faibles intensités, au niveau du pôle Ca et le long du segment Ca-AlFeMg. Pour mettre en évidence ces clusters, différentes projections ternaires peuvent être utilisées (cf. Figure 66). Les différents domaines chimiques utilisés dans les projections permettent de révéler des clusters qui se superposent. Dans une représentation ternaire Ca-SiS-AlFeMg associée à la présence de sulfates, on peut notamment observer des déplacements du cluster principal et d'une partie du cluster d'hydrates aluminates, accentuant la ségrégation d'une partie de pixels et témoignant la présence de sulfate. Ce cluster de petite taille situé à proximité de la diagonale, est donc attribué à des hydrates sulfoaluminates. En revanche, le deuxième cluster, de taille plus réduite, semble rester concentré sur la diagonale, suggérant ainsi qu'il s'agit plutôt de phases aluminates en cours d'hydratation.

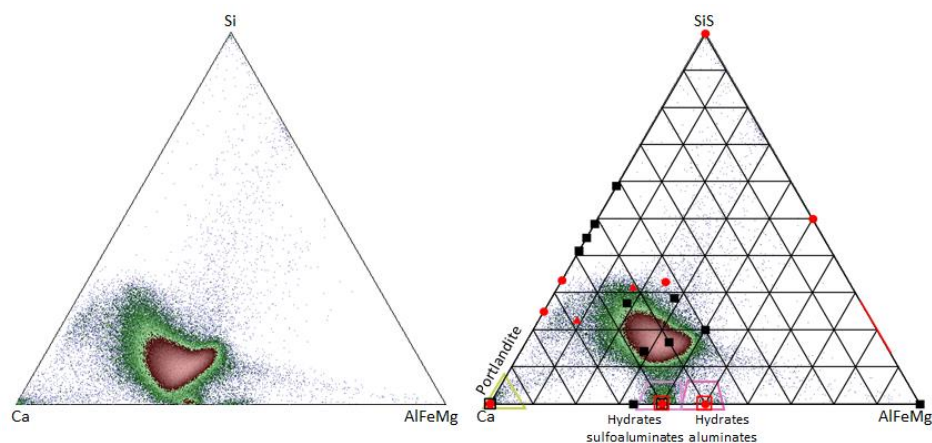


Figure 66 : Pixels relatifs aux hydrates projetés dans 2 diagrammes ternaires (Si-Ca-AlFeMg et SiS-Ca-AlFeMg) pour discriminer les clusters.

Ces petits clusters ont été segmentés en sélectionnant les pixels dans les polygones représentés sur la Figure 66 pour les domaines de composition d'hydrates sulfoaluminates et hydrates aluminates. Par ailleurs, les pixels les plus proches du pôle Ca sur le diagramme ternaire ont été attribués à la Portlandite (triangle vert). Pour les pixels restants après rétro-projection sur l'image BSE et

soustraction, il est possible d'utiliser des filtres, comme pour les anhydres et la somme des oxydes, en pondérant les concentrations en éléments pour discriminer des clusters dans un amas. Cette étape s'appuie sur la sélection de pixels en fonction de la concentration d'un élément ou de plusieurs éléments et permet de discriminer des clusters de pixels plus resserrés. Cette méthodologie est illustrée sur la Figure 67. En utilisant différentes concentrations en aluminium, silicium et soufre, il est possible de discriminer plusieurs sous-clusters dont les compositions chimiques sont moins étalées. Chaque cluster identifié par les concentrations en élément défini ($Al > x \text{ wt.}\%$; $Si > x \text{ wt.}\%$; $S < \text{ou} > x \text{ wt.}\%$) est segmenté et correspond à un ensemble de pixels dont la composition chimique est similaire.

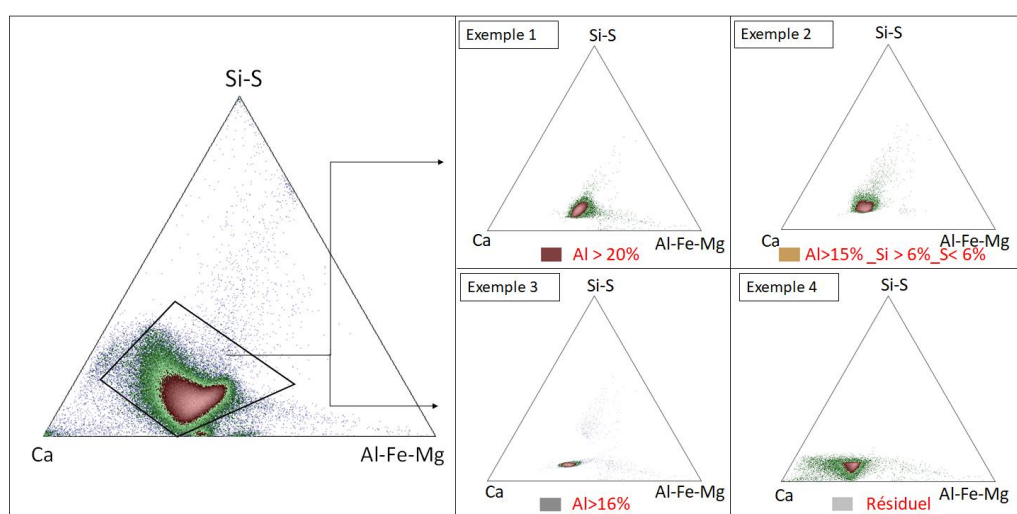


Figure 67 : Méthodologie de segmentation par discrimination de sous ensemble de pixels en utilisant des filtres sur la concentration des pixels en aluminium, silicium et soufre. Chaque ternaire correspond à la segmentation d'un cluster de pixel dont la couleur correspond à la légende de la Figure 68.

Cette segmentation multi-étapes permet d'obtenir une carte de phase avec des compositions proches de pôles théoriques, comme la Portlandite, hydrates aluminates et sulfoaluminates, ainsi que des phases dont la composition chimique ne permet pas d'identifier des phases cimentaires ($Al > 20 \text{ wt.}\%$; $Al > 16 \text{ wt.}\%$ et $Si > 6 \text{ wt.}\%$; ainsi de suite).

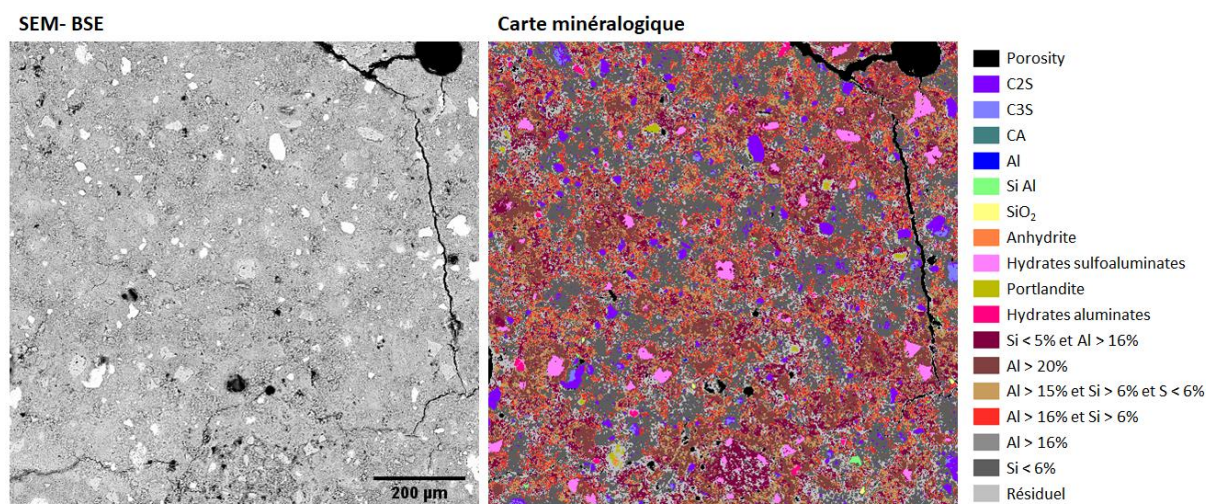


Figure 68 : Image BSE de la zone cartographiée et carte minérale de l'échantillon hydraté de 14 jours

Au final, la carte obtenue offre une visualisation de la répartition spatiale des phases anhydres et hydratées. Elle permet de distinguer les grains de C_3S et C_2S et de visualiser également un résidu très faible (un grain) de CA délimité par une couche d'aluminates hydratées. La carte minéralogique permet de voir que les phases hydratées sont réparties de façon homogène de sorte qu'elles assurent la cohésion des particules anhydres résiduelles entre elles. Pour le cas du silicium, à l'exception des phases anhydres résiduelles, on observe sur la carte minéralogique des nuances de couleur rouge et marron autour des grains montrant la diffusion des ions dans la solution et la formation d'hydrates silicates. La segmentation en fonction de la concentration en éléments permet de visualiser un gradient de concentration en silicium dans ces hydrates, qui est plus importante autour des grains.

Pour chaque phase identifiée, il est possible d'extraire la composition chimique en pourcentage massique atomique ou d'oxydes. Ces compositions chimiques sont données dans le Tableau 16.

	Ca^{2+}	Si^{4+}	Al^{3+}	S^{6+}	Somme des oxydes
Phases	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	
C_2S	63	31	3	1	98
C_3S	72	23	2	1	98
CA	34	8	34	1	77
Al	6	1	75	2	84
SiAl	22	30	18	5	75
SiO ₂	1	99	1	0	101
Anhydrite	50	0	0	48	98
Hydrates sulfoaluminates	43	0	25	1	69
Portlandite	68	0	1	0	69
Hydrates aluminates	30	0	23	0	53
Si<5; Al>16	35	5	18	7	65
Al>20	34	8	20	4	66
Al>15; Si>6; S<6	33	7	20	5	65
Al>16; Si>6	33	6	16	7	62
Al>16	34	5	17	7	63
Si>6	34	6	15	6	61
Résiduel	34	6	16	8	64

Tableau 16 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxydes de chaque phase identifiée sur la carte minéralogique de la Figure 68.

Pour les pixels (Al>20 ; etc) dont la composition chimique ne permet pas d'identifier un pôle théorique de phases cimentaires, on considère que ces domaines représentent un mélange de phases, compte tenu de la taille nanométrique des phases observées au MEB et de la taille du faisceau d'électrons de la sonde (2 μ m).

Un travail de minimisation a donc été effectué pour essayer de quantifier un mélange de phases permettant de reproduire la chimie des phases analysées.

Des compositions chimiques théoriques de phases connues ont été utilisées. Ces phases et leurs compositions en pourcentages d'oxydes sont données dans le Tableau 17. Le choix a été effectué en fonction des phases identifiées par DRX. Pour les C-S-H ou C-A-S-H, le choix du rapport Ca/Si est basé sur l'identification de la Portlandite dans la zone cartographiée.

Phases	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	(1-Σ)
Stratlingite	27,4	24,91	14,68	0	33,01
CSH1,2*	36	4	24	0	36
Ettringite	26,81	8,12	0	19,14	45,93
Monosulfoaluminate	25,75	16,37	0	12,8	35
Portlandite	75				25
CA	50	50			0
porosité	0	0	0	0	100

Tableau 17 : Phases cimentaires et compositions chimiques théoriques associées exprimées en pourcentage massique théorique (* données issues de la thèse de Cédric Roos (2016)¹⁸⁴)

Une matrice de N équations et N inconnues a été établie avec les phases et leurs compositions chimiques données dans le Tableau 17. Sur la base d'un solveur Excel et de la méthode de la différence des moindres carrés, nous avons estimé la fraction de chaque phase permettant de reproduire les compositions chimiques des phases identifiées dans le Tableau 16.

Cette minimisation, effectuée pour la fraction des pixels « Si < 5 et Al > 16 wt.% » est présentée dans le Tableau 18. Cette approximation permet d'estimer une quantité de phases en mélange permettant de reproduire la chimie de la phase analysée avec un mélange constitué de Stratlingite, d'Ettringite, d'AFm et de C-S-H. Compte tenu de la faible variabilité des compositions chimiques des phases analysées (cf. Tableau 16) et de l'incertitude de la méthode de calcul, ce travail n'a pas été reproduit pour les autres phases.

Phases Si >5% Et Al > 16% Donné sur Figure 68	Phase hydratées	Pourcentage massique wt.%
	Stratlingite	26
	C-S-H 1,2	13
	Ettringite	9
	Monosulfoaluminate	50

Tableau 18 : Pourcentages massiques des hydrates calculés obtenus pour une tranche de pixels de la carte minéralogique

Cette approche nous permet de proposer une quantification des pourcentages de phases hydrates pour une tranche importante de pixels. Néanmoins, cette estimation reste complexe pour un mélange de phases hydrates contenant des particules de petites tailles et elle ne reste valable que pour la

tranche analysée. Dans la suite, ces résultats seront comparés à ceux obtenus par RMN du solide qui apporte une vision quantitative globale des différentes phases formées pendant l'hydratation.

II.4 Analyse des phases hydrates par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si

Après avoir réalisé les observations microscopiques de la structure des échantillons hydratés ainsi que l'identification des phases hydrates cristallines par diffraction des rayons X, nous allons utiliser la RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si pour caractériser quantitativement l'aluminium et le silicium présents dans les phases hydrates silicates, aluminates et aluminosilicates en fonction des échéances d'hydratation. Il faut noter que tous les échantillons analysés par RMN sont les mêmes, que ceux, précédemment étudiés par DRX.

Le recours aux données de la littérature ainsi que l'emploi des expériences RMN MQ-MAS ^{27}Al et des corrélations $\{^1\text{H}\} - ^{27}\text{Al}$ et $\{^1\text{H}\} - ^{29}\text{Si}$ permettront d'attribuer chaque résonance à un environnement d'une phase bien définie et de décortiquer les spectres MAS quantitatifs. Dans un deuxième temps, la simulation des spectres MAS ainsi que le recours à des hypothèses pour simplifier la chimie réactionnelle permettront la quantification de l'aluminium et du silicium dans les phases anhydres et hydratées présentes à chaque échéance. La cinétique d'hydratation sera décrite entre 2 heures et 28 jours.

II.4.1 Caractérisation des phases hydratées par RMN de l'aluminium

Nous avons enregistré les spectres RMN ^{27}Al du système T1 anhydre et des échantillons hydratés entre 2 heures et 28 jours (cf. Figure 69). Le spectre peut être divisé en deux parties. La première partie est située entre 40 et 100 ppm, on y observe le signal des aluminiums tétraédriques Al_{IV} , et plus précisément des phases aluminates de départ (CA et CA_2) précédemment décrites (cf. chapitre II §III.2). La seconde partie se situe entre 0 à 20 ppm et correspond à la gamme de déplacement chimique des aluminiums octaédriques Al_{VI} contenus dans les phases hydrates.

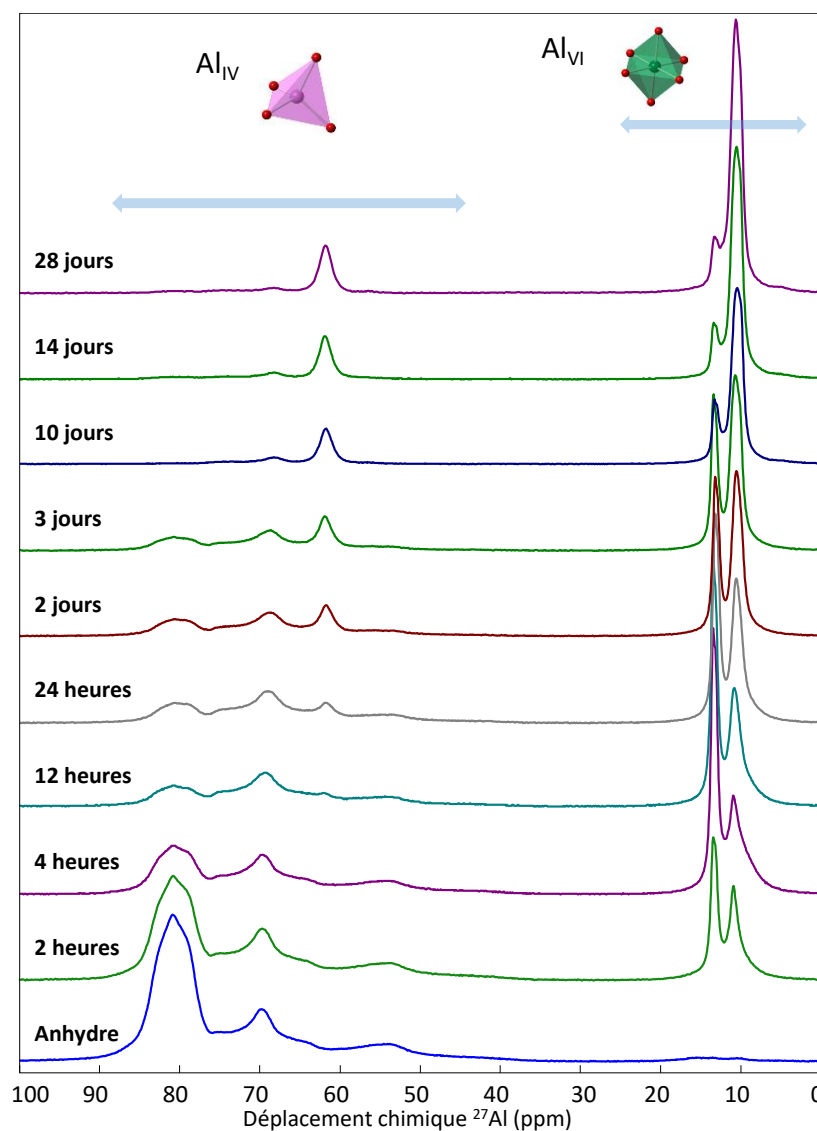


Figure 69 : Spectres MAS RMN du ^{27}Al montrant l'évolution du système ternaire de liants entre 0 et 28 jours d'hydratation

Les spectres changent significativement pendant le premier jour d'hydratation. En effet, dès les deux premières heures, nous observons l'apparition de nouveaux pics dans la zone des aluminium octaédriques entre 10 et 14 ppm. Par ailleurs, les deux pics importants des phases anhydres diminuent significativement.

La Figure 70 montre l'évolution des signaux dans la zone des aluminiums octaédriques. De nombreux signaux se superposent. D'après les données de la littérature et les connaissances sur la chimie d'hydratation du système ternaire (cf. Chapitre I §1.4.3), nous nous attendons à observer plusieurs signaux : deux pics avec des déplacements chimiques très proches vers 13,5 ppm associés à l'Ettringite¹⁸⁵, des signaux correspondant aux phases AFm¹⁰² et un signal correspondant aux aluminiums octaédriques de la Stratlingite^{111,168} vers 10 ppm.

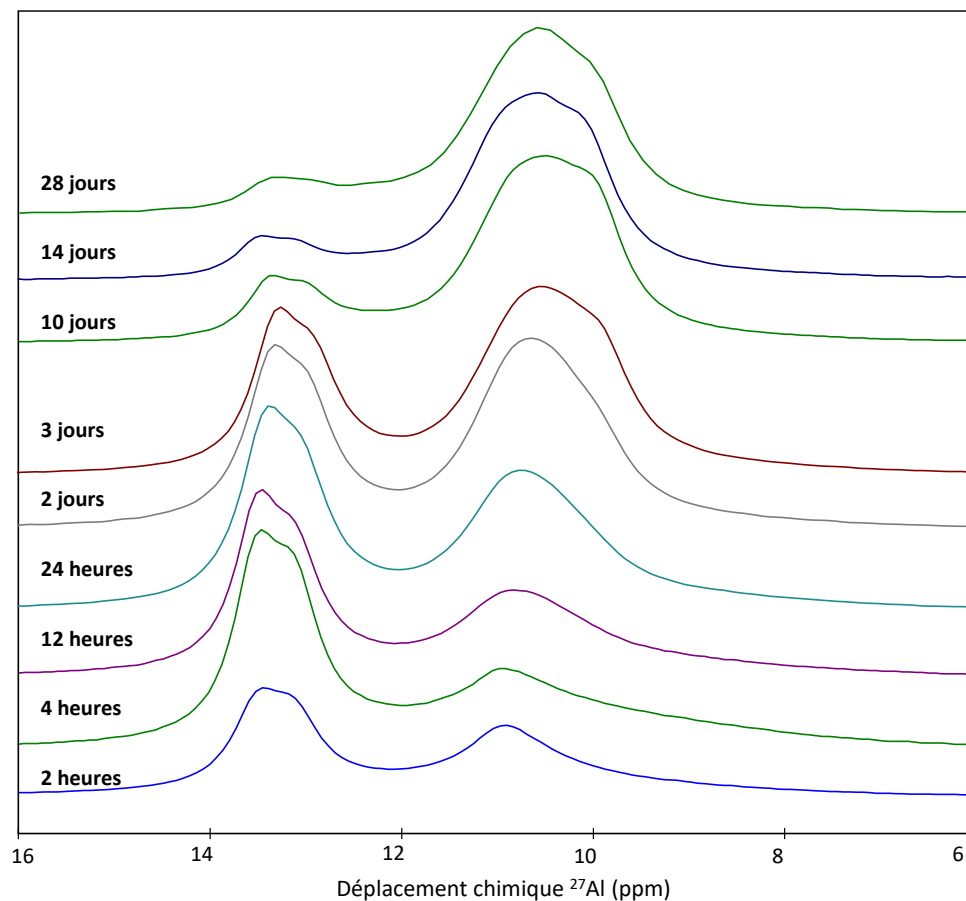


Figure 70 : Spectres MAS RMN du ^{27}Al montrant l'évolution des Al_{VI} dans le système ternaire de liants entre 2 heures et 28 jours d'hydratation

La Figure 71 montre l'évolution des signaux dans la zone des aluminiums tétracoordinés. A 24 heures d'hydratation, des nouveaux pics apparaissent dans la zone des Al_{IV} , superposés avec les pics des phases aluminates anhydres du CAC. On distingue notamment un signal vers 61 ppm qui peut être attribué aux aluminiums en coordination tétraédrique dans la Stratlingite, en accord avec les observations par DRX ainsi que les études réalisées par Santacruz et al.¹¹¹ ainsi que Kwan et al.¹⁶⁸. Les autres phases attendues sont les C-S-H ou C-A-S-H⁹⁰ (cf. Chapitre I §IV.3.2).

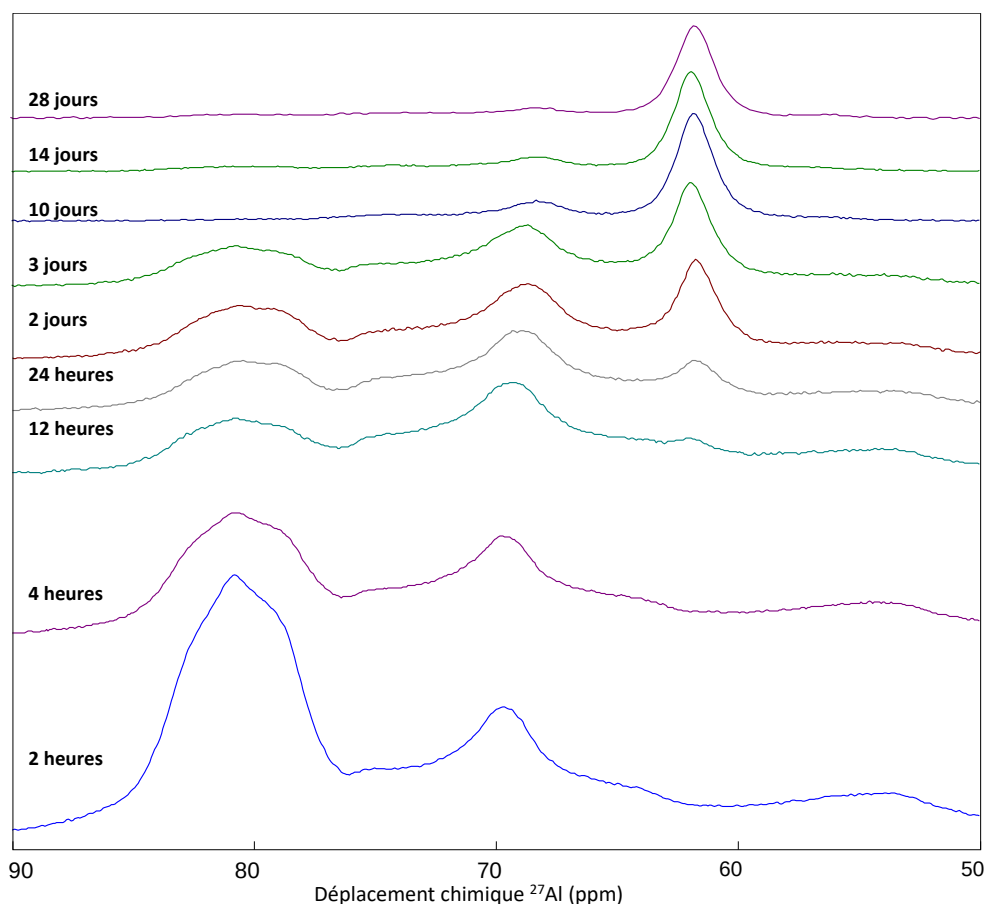


Figure 71 : Spectres MAS RMN du ^{27}Al montrant l'évolution des Al_{IV} dans le système ternaire de liants entre 2 heures et 28 jours d'hydratation

Toutefois, d'après les données de la littérature, leur signal doit se superposer avec le signal de CA et CA_2 . Pour espérer les observer, il est donc nécessaire d'avoir recours à d'autres techniques RMN de haute résolution.

II.4.1.1 Caractérisation des phases aluminates par RMN MQ-MAS

Pour gagner en résolution et éditer l'ensemble des signaux, même ceux superposés sur le spectre 1D MAS nous avons acquis des spectres MQ-MAS.

Comme nous l'avons montré précédemment dans les cas des anhydres, cette technique permet d'acquérir des spectres à deux dimensions, dans lesquels, on s'affranchit, dans la dimension isotrope, des effets d'élargissement de l'interaction quadripolaire de second ordre. Il faut noter que ces expériences ne sont pas quantitatives, car leur efficacité dépend de la valeur du couplage quadripolaire, qui peut être très différente d'un site à l'autre.

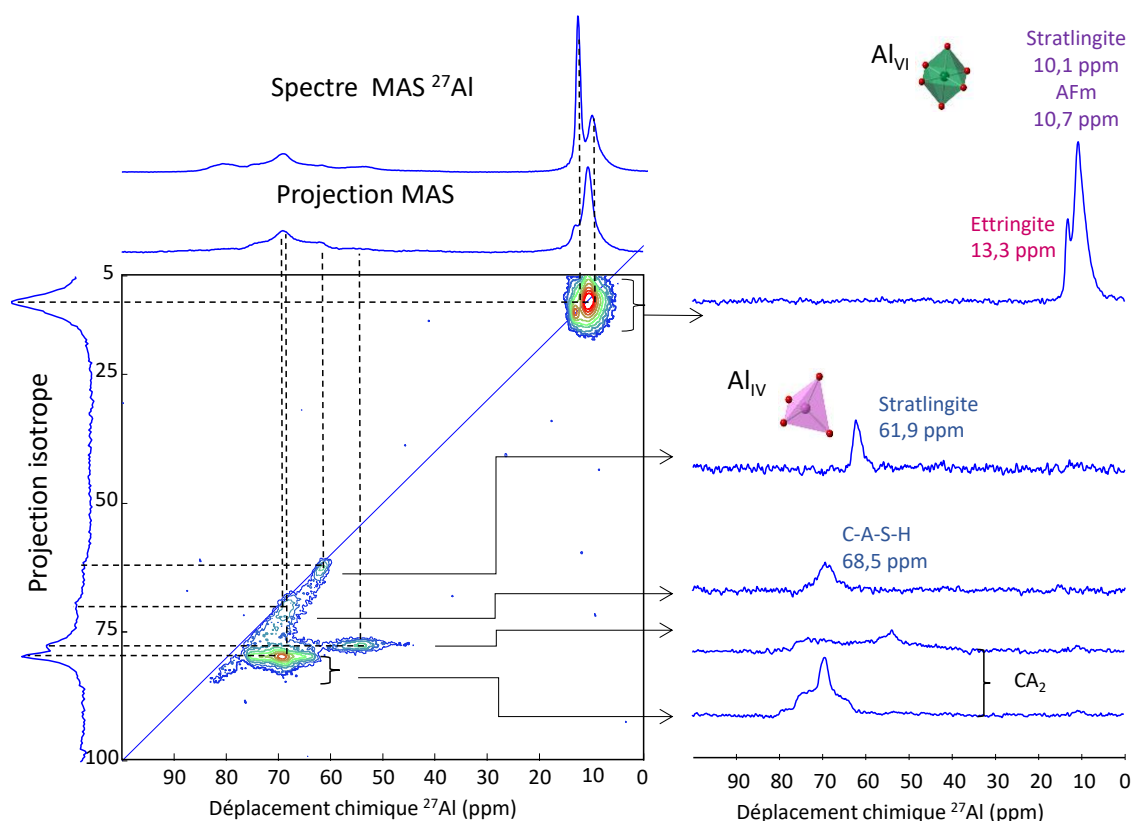


Figure 72 : Spectre MQ-MAS de l'échantillon Ternaire 1 hydraté 24 heures

Dans la gamme des Al_{VI} , le spectre MQ-MAS du système ternaire hydraté 24 heures (cf. Figure 72) montre une tache regroupant plusieurs pics qui se chevauchent située vers 10 ppm sur la diagonale (couplage quadripolaire quasi-nul). Cette tache regroupe les signaux des aluminiums octaédriques contenus dans les phases hydrates précédemment identifiées sur les spectres MAS : l'Ettringite, les AFm et la Stratlingite. Tous ces sites ont des déplacements chimiques très proches et des constantes de couplages quadripolaires très faibles. La technique MQ-MAS ne permet pas de les ségréguer. Dans la gamme des aluminiums tétraédriques, on retrouve les deux pics attribués au CA_2 (cf. chapitre II §III.2) ainsi que des signaux de faibles intensités vers 80 ppm attribués à CA. De plus, on distingue un signal vers 61,9 ppm déjà observé sur le spectre MAS et que nous avons attribué aux Al_{IV} de la Stratlingite^{111,168}. On distingue enfin un pic peu intense vers 68,5 ppm qui se superpose avec les phases anhydres sur la dimension MAS, mais qui est parfaitement distinct sur la carte 2D et la projection isotrope et qui correspond à l'aluminium incorporé dans les C-A-S-H. Les pics des C-A-S-H et de la Stratlingite sont proches de la diagonale, cela signifie que leur couplage quadripolaire est quasiment nul et qu'ils pourront être simulés avec des formes gauss-lorentziennes.

II.4.1.2 Caractérisation des phases aluminates par RMN $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al CP-MAS

Afin d'améliorer la résolution spectrale et de mieux éditer les phases hydrates, des expériences de polarisation croisée proton-aluminium ont été réalisées sur les échéances d'hydratation les plus pertinentes. Ces expériences présentent la limitation de ne pas avoir une réponse homogène de tous les spins, ce qui fait que cette technique ne soit pas quantitative.

A partir des observations précédentes sur les spectres MAS et MQ-MAS, l'aluminium est présent dans deux coordinences dans les phases hydratées : tétraédrique et octaédrique. Etant donné les différences de distance entre aluminium et protons, la cinétique de transfert de polarisation n'est pas identique pour les deux types d'environnements. En outre, l'irradiation aluminium ne peut pas être homogène sur l'ensemble de la gamme spectrale (~ 100 kHz). Ainsi, pour éviter les effets d'offset et optimiser les conditions d'acquisition, nous avons acquis les spectres $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al CP-MAS en deux fois, l'une centrée sur les Al_{IV} l'autre sur les Al_{VI} .

La Figure 73 est une illustration de l'optimisation du temps de contact dans le cas des Al_{VI} . Il est intéressant de noter que le signal de l'Ettringite répond beaucoup moins bien que celui des AFm et de la Stratlingite, ce qui peut sembler paradoxal puisque l'Ettringite contient beaucoup plus de molécules d'eau dans sa structure. Ceci pourrait être lié aux différences de couplage quadripolaire ^{27}Al et de temps de relaxation $T_{1\rho}$ de ^1H entre ces différentes phases ou traduire une plus grande mobilité des molécules d'eau dans la structure de l'Ettringite¹⁸⁶.

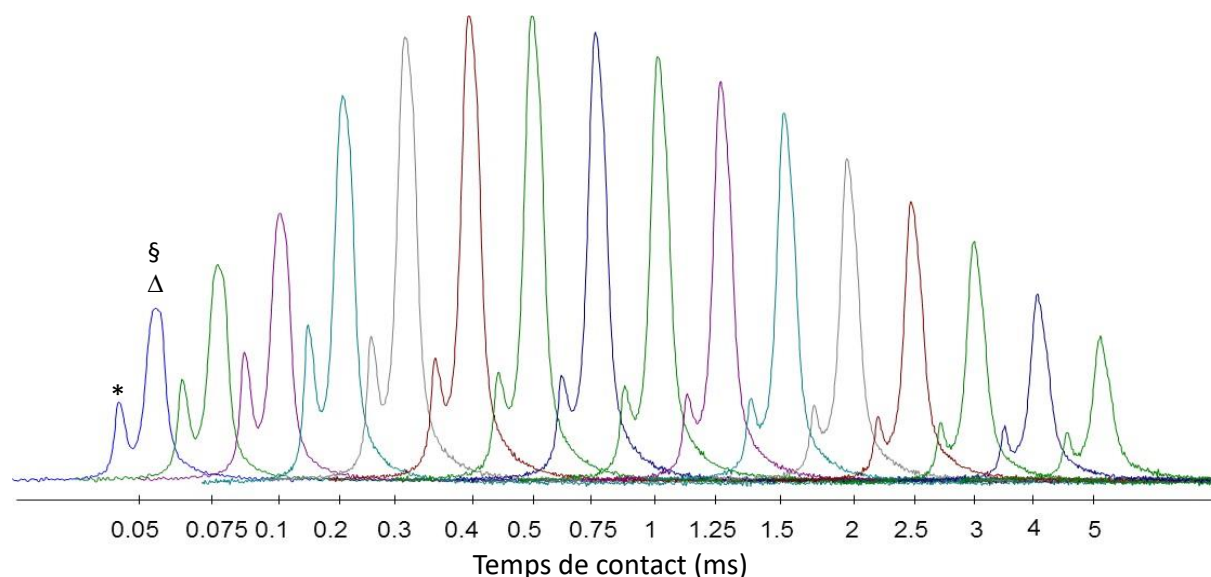


Figure 73 : Optimisation de temps de contact pour le Ternaire 1 hydraté 3 jours CP-MAS $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al centré sur les Al_{VI} (*:Ettringite, Δ : Stratlingite, $\S$: AFm)

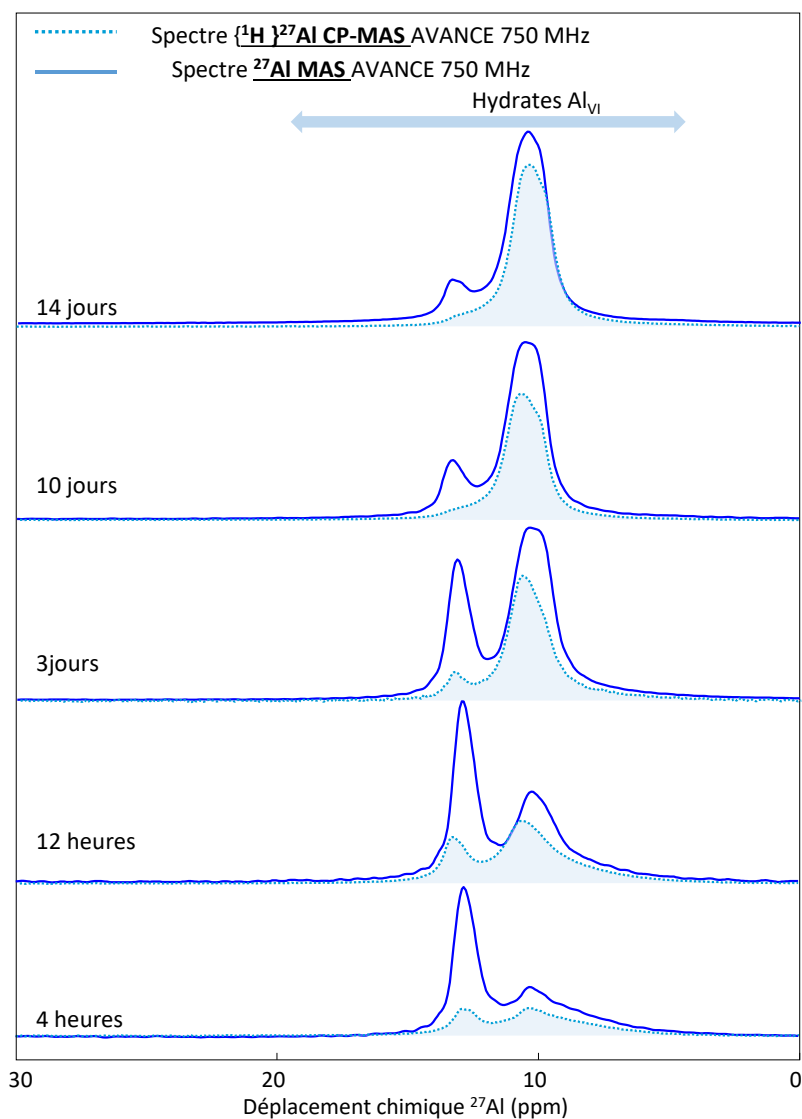


Figure 74 : Spectres ^{27}Al MAS et CP-MAS $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al centrés sur les Al_{VI} des échantillons T1 hydratés 4h, 12h, 3j, 10j et 14j (échelle arbitraire)

Les figures 74 et 75 montrent la comparaison entre les spectres de polarisation croisée et les spectres quantitatifs MAS obtenus pour les échéances d'hydratation de 4 heures, 12 heures, 3 jours, 10 jours et 14 jours en se focalisant à chaque fois sur une partie du spectre (zone des aluminiums octaédriques puis tétraédriques).

Dans la gamme des Al_{VI} (cf. Figure 74), on observe un signal très faible pour l'Ettringite comme évoqué précédemment. On observe par ailleurs des intensités relatives différentes entre les signaux des AFm et de la Stratlingite. Ceci nous donnera des contraintes supplémentaires pour la simulation des spectres.

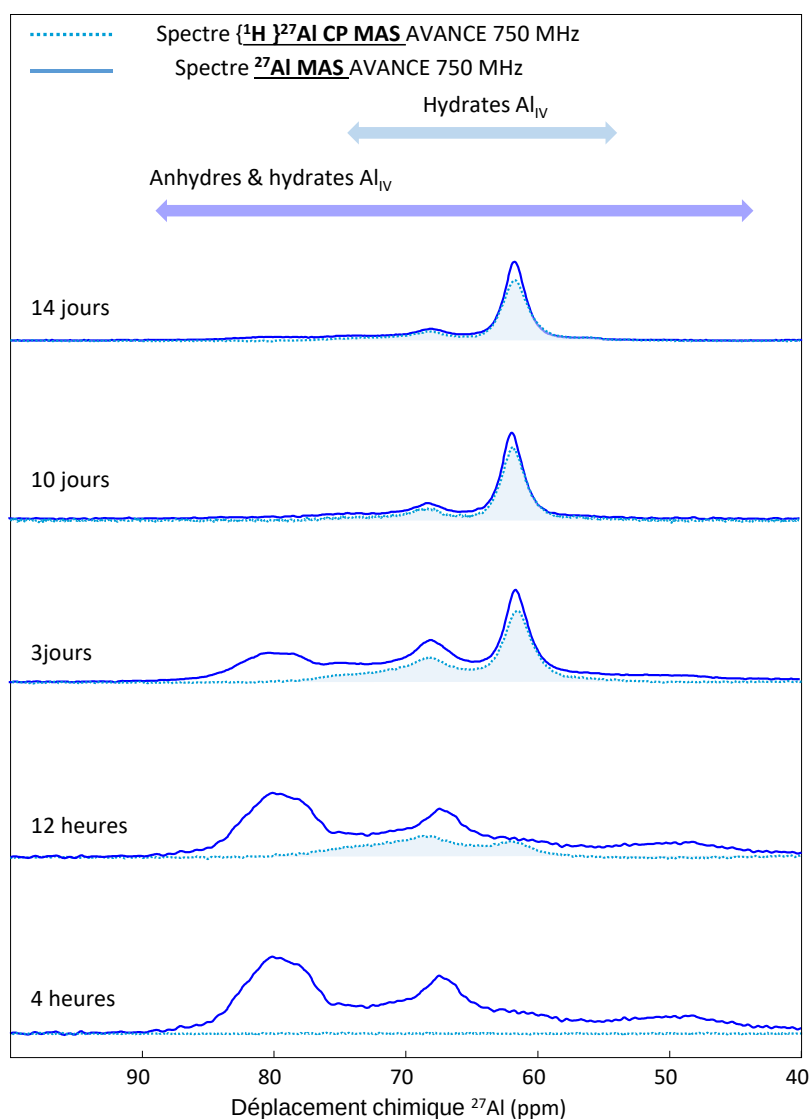


Figure 75 : Spectres ^{27}Al MAS et CP-MAS $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al centré sur les Al_{IV} des échantillons T1 hydratés 4h, 12h, 3j, 10j et 14j (échelle arbitraire)

Dans la gamme des Al_{IV} (cf. Figure 75) on n'observe pas de signal en CP-MAS après 4h d'hydratation, ce qui signifie qu'aucune phase hydrate comportant des Al_{IV} ne s'est encore formée. La totalité du signal ^{27}Al est due aux phases anhydres. Par contre, les spectres CP-MAS de l'échantillon hydraté 12 heures montre, en plus des deux pics préalablement identifiés à 61,9 ppm et 68,5 ppm (correspondant respectivement à l'aluminium contenu dans la Stratlingite et les C-A-S-H), un troisième signal plus large localisé vers 74ppm. Celui-ci n'a pas été observé sur les spectres MQ-MAS des échantillons hydratés 12 heures et 24 heures. Il peut être attribué à un autre type d'environnement aluminium tétraédrique contenu dans les C-A-S-H¹⁵¹. A partir de 10 jours d'hydratation, la totalité du signal obtenue par la CP est équivalente à celle du MAS, ce qui indique qu'à cette échéance, la totalité du signal observé dans la zone tétraédrique correspond à celui des phases hydratées et que les phases aluminates de départ sont complètement consommées. Ces observations sont cohérentes avec celles par MQ-MAS et par

DRX, et nous apportent là encore un certain nombre de contraintes pour la simulation des spectres quantitatifs ^{27}Al MAS.

II.4.2 Identification des phases hydratées par RMN du silicium

Nous avons acquis les spectres RMN ^{29}Si de l'ensemble des échantillons (cf. Figure 76). Le spectre de l'anhydre correspondant aux phases C_2S et C_3S du ciment Portland n'est composé que de signaux dans la gamme des Q_0 (tétraèdre de silicium isolé) (cf. chapitre II §III.1.1).

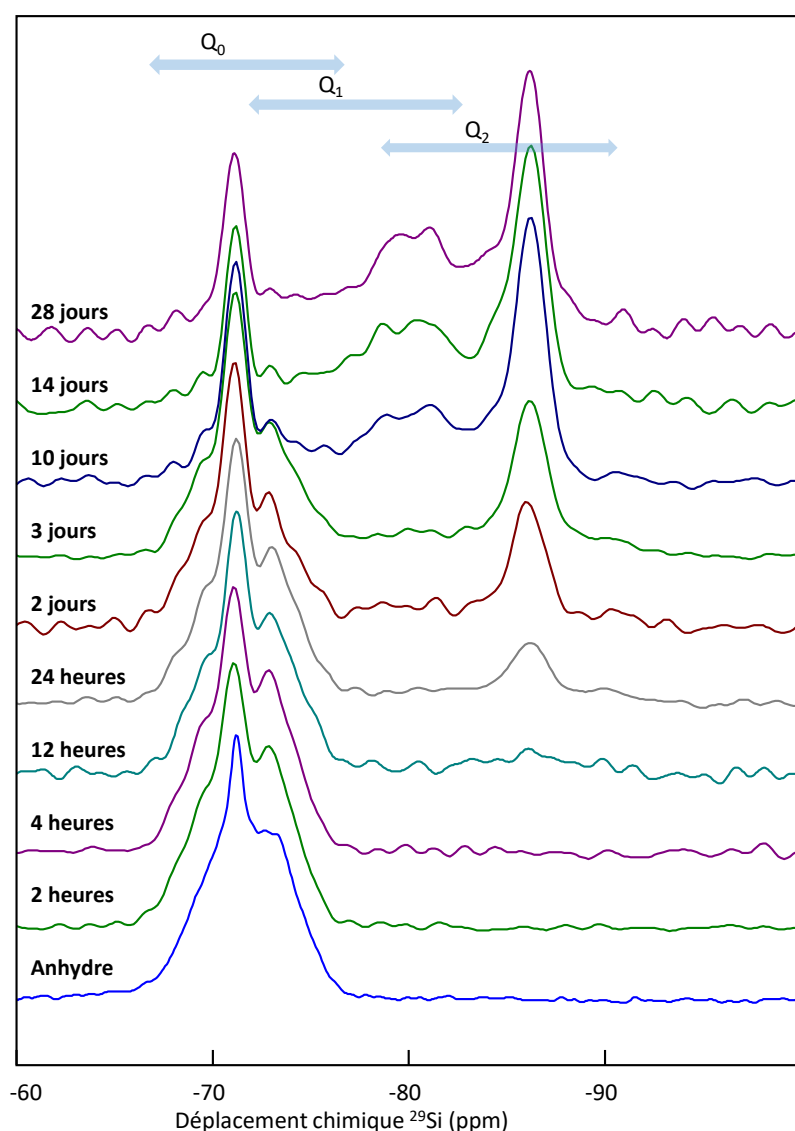


Figure 76 : Spectres MAS RMN du ^{29}Si montrant l'évolution du système ternaire de liants entre 0 et 28 jours d'hydratation

Les spectres des échantillons hydratés 2 et 4 heures sont quasiment identiques à celui de l'échantillon anhydre, ce qui traduit une faible dissolution des phases silicates à jeunes âges. Ceci est cohérent avec les observations par DRX. A partir de 12 heures d'hydratation, on commence à distinguer des signaux mal résolus entre -80 et -90 ppm. Le signal est plus visible après 24 heures d'hydratation. On distingue

de plus en plus d'espèces dans la gamme des Q₁-Q₂ entre 24 heures et 28 jours. Ces environnements correspondent aux siliciums de la Stratlingite et des C-A-S-H.

II.4.2.1 Caractérisation des phases silicates par RMN CP-MAS $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$

La déconvolution des spectres MAS étant difficile à cause du faible rapport signal/bruit et du chevauchement des différents pics, nous avons eu recours à la polarisation croisée CP-MAS proton-silicium. Grâce à cette technique, nous pouvons éditer spécifiquement le signal des phases hydrates, et du fait de la différence d'environnement des espèces et donc de leur dynamique de CP, avoir des rapports d'intensités différents, ce qui permettra d'imposer des contraintes lors de la simulation.

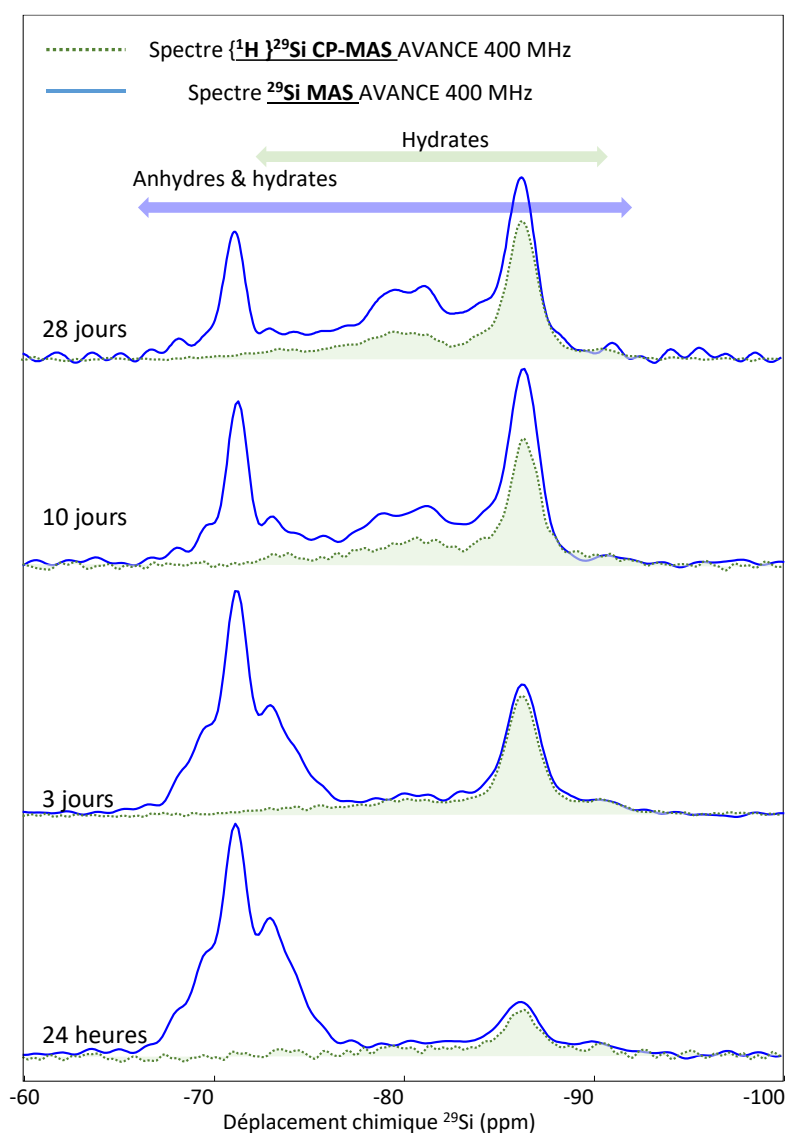


Figure 77 : Spectres MAS ^{29}Si et CP-MAS $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$ des échantillons T1 hydratés 24h, 3j, 10j et 28j (échelle arbitraire)

La Figure 77 montre les spectres de polarisation croisée proton silicium obtenus pour les échéances d'hydratation de 24 heures, 3 jours, 10 jours et 28 jours. Ces observations ont mis en évidence la

superposition des résonances d'une partie des phases hydrates avec le signal des C_3S du système anhydre. On observe en effet un pic de faible intensité à -76 ppm qui peut correspondre à des tétraèdres de silicium peu polymérisés par rapport à ceux situés entre -79 et -90 ppm qui correspondent à des phases hydrates plus polymérisées. Il convient de noter que, dans ces expériences, les intensités des résonances obtenues ne sont pas directement proportionnelles à l'abondance relative des différentes espèces Q_n dans l'échantillon et dépendent fortement de l'interaction dipolaire $^{29}Si-^1H$.

III. Etude cinétique par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si

Dans cette section, nous proposons de mettre en place une approche de simulation des spectres MAS quantitatifs afin d'extraire avec la plus grande certitude les pourcentages d'aluminium et de silicium dans chaque phase. L'objectif ultérieur est d'établir un bilan cinétique précis de la consommation de ces éléments dans les phases anhydres et de leurs précipitations dans les hydrates.

III.1 Protocole de simulation

Afin d'établir la cinétique d'hydratation, nous devons déterminer le pourcentage d'aluminium et de silicium dans chaque phase à chaque échéance. Grâce aux spectres RMN MAS quantitatifs ^{27}Al et ^{29}Si nous pouvons avoir accès à ces pourcentages associés à chaque environnement. Pour cela, il est impératif d'identifier la signature spectrale de chaque phase et d'établir une procédure de simulation rigoureuse. Dans un premier temps, nous avons créé des modèles pour chaque phase du mélange anhydre (cf. chapitre II § III.3). Par exemple, les deux résonances d'aluminium tétraédriques dans CA_2 à 79,2 ppm et 76,7 ppm ont été regroupées dans une seule forme de raie afin d'avoir une évolution uniforme de la phase. De même, les résonances de l'aluminium dans CA ont été regroupées en une seule forme (cf. Figure 78). Pour les phases silicates anhydres, les données déterminées précédemment (cf. chapitre II § III.1.1) ont été utilisées lors de la simulation des échantillons hydratés. Pour l'identification des signatures des phases hydrates, nous avons tenu compte de l'ensemble des spectres acquis (MQ-MAS et CP-MAS) ainsi que des données de la littérature.

Lors de la simulation des spectres MAS quantitatifs, nous avons estimé que la moyenne de l'écart entre les données expérimentales et la déconvolution est de l'ordre de 3% pour les spectres RMN MAS ^{29}Si et 2% pour les spectres RMN MAS ^{27}Al .

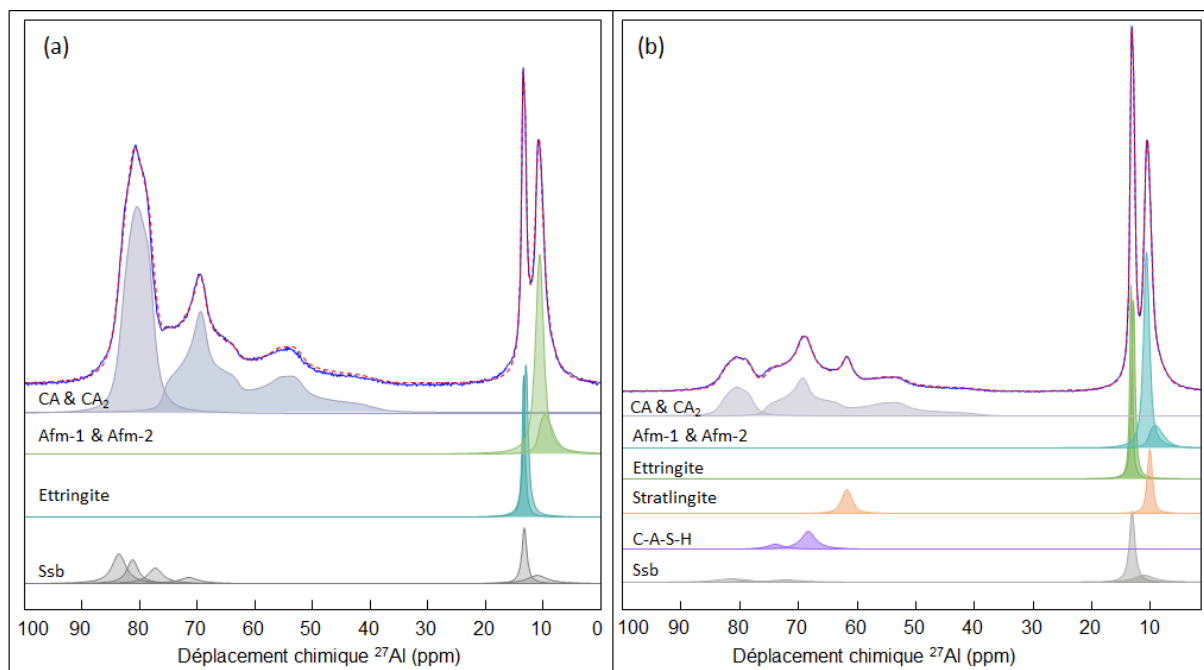


Figure 78 : Spectres MAS d'aluminium des échantillons T1-2 heures (a) et T1- 24 heures (b) et leurs simulations

La Figure 78 montre la déconvolution des spectres ^{27}Al MAS d'échantillons T1 hydratés 2h (a) et 24h (b) (spectre en rouge). La signature de l'Ettringite a été déterminée en se basant sur les données de la littérature^{24,101}, notamment les travaux de Skibsted et al.¹⁸⁵, mettant en évidence la présence de deux résonances à des déplacements chimiques très proches (13,2 et 13,5 ppm). Les paramètres des pics associés à l'aluminium incorporé dans les C-A-S-H ont été déduits à partir des expériences MQ-MAS et des CP-MAS, et en s'appuyant également sur les travaux de Sun et al.¹⁰⁴ ainsi que sur les études d'Andersen et al.¹⁰² portant sur l'incorporation de l'aluminium dans les C-S-H. À l'échéance de 28 jours d'hydratation, un nouveau pic de très faible intensité, observé précédemment sur les spectres CP-MAS, apparaît dans la zone des Al tétraédriques (80ppm). Son déplacement chimique suggère une association avec de l'aluminium de type Q₂, lié à un autre aluminium soit au sein de la chaîne, soit en extrémité de chaîne C-A-S-H.

Ce pic n'a pas été identifié dans des systèmes ettringitiques. Néanmoins, en raison de la quantité significative d'aluminium dans notre mélange ternaire, il pourrait être caractéristique d'un système OPC-CAC. Cette observation n'est pas étonnante, compte tenu des propriétés connues d'incorporation de l'aluminium dans les C-A-S-H^{102,103}. Par conséquent, ce pic a été attribué à l'aluminium présent dans les C-A-S-H.

La simulation des résonances ^{27}Al de la Stratlingite a été réalisée en appliquant des contraintes aux deux types de sites occupés par l'aluminium. Les études antérieures de Kwan et al.¹⁶⁸ ainsi que les recherches plus récentes de Santacruz et al.¹¹¹ par RMN ^{27}Al MAS ont révélé la présence de deux environnements distincts pour l'aluminium. Le premier, situé à environ 61,9 ppm, est attribué à

l'aluminium tétraédrique, tandis que le second, à 10,1 ppm avec une intensité plus marquée, est associé à l'aluminium octaédrique.

L'aluminium est présent à la fois dans les feuillets octaédriques et dans les doubles feuillets tétraédriques qui sont constitués d'anneaux à 4 tétraèdres et qui contiennent des défauts de structure qui assurent l'égalité de charge avec la couche octaédrique (cf. chapitre I §II.2.4). Santacruz et al.¹¹¹ ont proposé une formule pour ces deux couches : $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ pour la couche octaédrique et $[\text{Si}_{1.24}\text{Al}_{0.76}\text{O}_2(\text{OH})_{4.242}(\text{H}_2\text{O})_{0.25}]^-$ pour la double couche tétraédrique.

A partir de ces formules, un ratio de 1,31 a été fixé entre l' Al_{IV} et l' Al_{VI} . Etant donné que le pic situé dans la zone des aluminiums tétraédriques est bien distinct, nous pouvons déterminer son aire sans ambiguïté et estimer l'aire du pic des aluminiums octaédriques à partir de ce rapport :

$$\% \text{Al}_{\text{VI}} = \% \text{Al}_{\text{IV}} \times 1,31 \pm 0,05$$

La résonance des phases AFm se situe à un déplacement chimique très proche de celui de l'aluminium octaédrique présent dans la Stratlingite. Une fois le signal de cette dernière identifié, il peut être soustrait du pic localisé entre 9 et 11 ppm, permettant ainsi d'attribuer le reste du signal aux phases de type AFm.

Il faut noter que la phase prédominante est le monosulfoaluminate. Cependant, d'autres types d'AFm sont présents en moindres quantités, comme mis en évidence par la DRX. Ces AFm sont simulés avec une forme de raie de type « Disperse ». Cette approche permet de prendre en compte l'influence de l'environnement chimique sur l'aluminium présent dans les AFm. Lorsque les atomes d'aluminium sont exposés à des environnements chimiques différents, (contre-ions ou un nombre de molécules d'eau), les champs magnétiques locaux qui influencent la fréquence de résonance subissent des variations. Ces variations se traduisent par l'apparition de pics à des positions très proches sur le spectre RMN.

En conséquent, et en raison de la résolution limitée de ces pics, nous avons regroupé ces différentes formes minoritaires d'AFm en une seule raie Disperse située à 9,3 ppm.

Il est important de souligner qu'aux longues échéances d'hydratation (14 et 28 jours), un pic de très faible intensité apparaît à un déplacement chimique de 5ppm, correspondant selon l'étude de Andersen et al.¹⁰¹ à l'aluminium contenu dans le TAH.

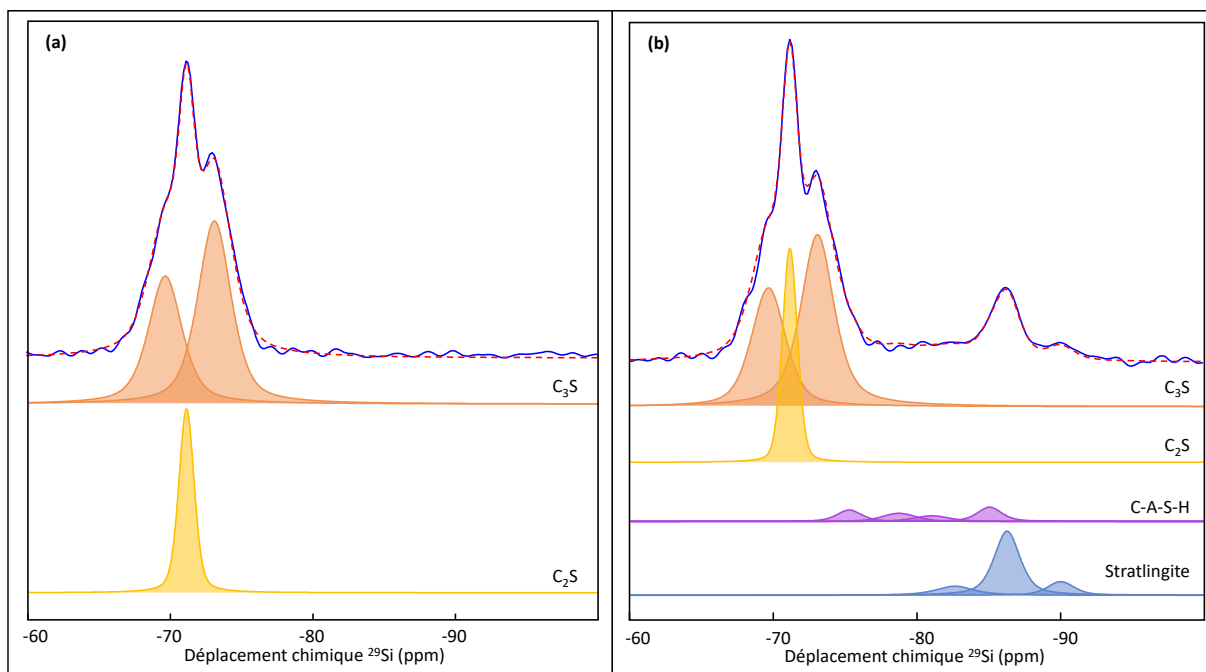


Figure 79 : Spectres MAS de silicium des échantillons T1-2 heures (a) et T1- 24 heures (b) et leurs simulations

La Figure 79 montre les déconvolutions des spectres ^{29}Si MAS des échantillons du système T1 hydratés 2h (a) et 24h (b). Le premier spectre de l'échantillon hydraté 2h (a) est identique à celui du mélange anhydre (cf. chapitre II §III.3). Le spectre MAS ^{29}Si de l'échantillon T1 hydraté 24 h montre un pic intense à -86,5 ppm. Selon les études de Kwan et al¹⁶⁸ et celles plus récentes de Santacruz et al¹¹¹ ce déplacement chimique correspond aux silicates de coordinence $\text{Q}_2(1\text{Al})$ de la Stratlingite. D'après ces mêmes auteurs, le signal de la Stratlingite se compose en plus de ce signal majoritaire, de deux signaux moins intenses à -82,0 et -90,5 ppm correspondant respectivement à des environnements $\text{Q}_2(2\text{Al})$ et $\text{Q}_3(2\text{Al})$ ¹¹¹. N'ayant pas d'information sur l'intensité relative des 3 pics, nous avons simulé le spectre MAS ^{29}Si publié¹¹¹ de la Stratlingite. Ainsi, les rapports d'intensité ont été établis à 0,233 : 1 : 0,163 pour les sites à 82,0ppm, -86,5ppm et -90,5ppm, bien que ces valeurs ne soient pas rigoureusement fixes, mais plutôt approximatives. Le pic à -86,5 étant bien distinct, c'est lui qui permettra de déterminer l'aire des deux autres pics. Les phases silicatées de notre système étant les anhydres, la Stratlingite et les C-A-S-H, la soustraction du signal de la Stratlingite permettra d'attribuer le signal résiduel des silicates hydratés aux C-A-S-H.

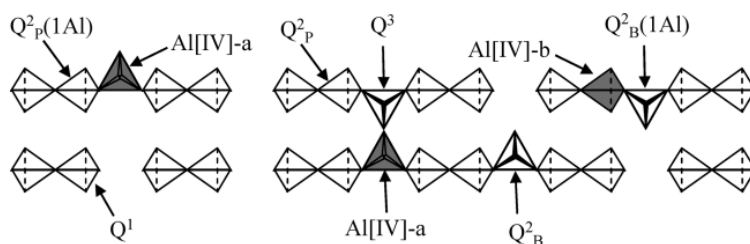


Figure 80 : Représentation schématique des chaînes aluminosilicates dans la structure des C-A-S-H¹⁵¹

A partir des travaux de recherche de Pardal et al.¹⁵¹ (cf. Figure 80), L'Hôpital et al.¹⁰³, Andersen et al.^{101,102} ainsi que Richardson et al.^{187,188}, les C-A-S-H sont des chaînes aluminosilicates entourées de deux plans de CaO pour former un feuillet. Dans cet enchaînement de tétraèdres, plusieurs environnements chimiques du silicium peuvent être présents :

- Les tétraèdres de bout de chaînes : les Q_1
- Les tétraèdres de pontage qui partagent deux de leurs oxygènes avec deux silicates Q_{2p} , ou avec un silicium et un aluminium (Al_{IV} -a sur la Figure 80) donnant ainsi un Q_{2p} (1Al)
- Les siliciums en position d'appariement ayant deux voisins silicium Q_{2b} ou un voisin aluminium en position de pontage (Al_{IV} -b sur la Figure 80) Q_{2b} (1Al)
- Les tétraèdres de pontage qui partagent deux oxygènes avec trois tétraèdres Si : les Q_3 .

Le spectre MAS ^{29}Si de l'échantillon T1 hydraté 24 h montre plusieurs pics situés entre $-75,5$ ppm et $-84,2$ ppm correspondants au silicium contenu dans les C-A-S-H. Afin d'attribuer les différents sites, nous nous sommes basés sur les données de la littérature :

- Le pic à $-78,7$ ppm est généralement attribué aux siliciums formant des dimères ou situés en bout de chaîne ; les Q_1 ^{103,151,154}.
- Les travaux de L'Hôpital et al.¹⁰³ et de Pardal et el.¹⁵¹ ont montré que le signal RMN situé à $-84,2$ ppm correspond aux siliciums de type Q_{2p} .
- La présence d'un voisin aluminium tétraédrique (en position d'appariement) dans les chaînes donne lieu à des siliciums de type Q_{2p} (1Al) ayant un signal RMN légèrement décalé par rapport à celui des Q_{2p} ¹⁰³, ce qui permet d'attribuer le pic à $-81,5$ ppm aux Q_{2p} (1Al).
- L'aluminium substitue habituellement le silicium dans les sites d'appariement, néanmoins, l'étude des C-A-S-H par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si réalisée par Pardal et el.¹⁵¹ a montré que lorsque le pH augmente et la longueur de chaîne aluminosilicate diminue, il est possible d'observer à la fois l'aluminium en position de pontage et d'appariement. Cette hypothèse nous permet d'attribuer le site à $-75,7$ ppm aux siliciums de type Q_{2b} (1Al).

La position de l' Al_{IV} suscite des débats dans la littérature, notamment quant à son occupation exclusive des sites de pontage ou à sa présence également dans des sites d'appariement. La présence de signaux entre -75 et -80 ppm, suggérant la présence de sites silicium Q_1 (1Al) terminant une chaîne ou formant des dimères, pourrait indiquer une occupation de l'aluminium dans les tétraèdres d'appariement. Cependant, sur le plan structural, il est plus probable que l'Al se trouve dans les tétraèdres de pontage. En effet, les liaisons $Al_{IV}-O$ sont d'environ $0,1$ Å de plus que les liaisons $Si-O$, et les tétraèdres d'Al de taille plus importante ont plus d'espace pour s'intégrer dans la structure aux sites de pontage¹⁰⁴.

Pour déterminer la cinétique d'évolution de chaque phase, nous avons commencé par simuler tous les spectres avec le même jeu de paramètres RMN en ne laissant varier que l'intensité des pics. Puis, nous avons repris chaque spectre séparément pour affiner la simulation. Dans cette deuxième étape, les paramètres varient assez peu. Les tableaux 19 et 20 ci-dessous regroupent les déplacements chimiques ainsi que les largeurs à mi-hauteur de chaque résonance utilisés dans la suite de déconvolution.

Phase	δ_{iso} (ppm) $\pm 0,3$	L (ppm) $\pm 0,3$ ppm
Ettringite	13,5	0,5
	13,2	0,6
AFm	10,7	1,3
	9,3	2,3
Stratlingite	10,1	0,9
	61,9	1,8
C-A-S-H	68,5	2,4
	73,9	4
	80,5	3,5
T-A-H	5,0	1,9

Tableau 19 : les paramètres de simulation utilisés pour décomposer les spectres RMN du ^{27}Al . Les déplacements chimiques et les largeurs à mi-hauteur ont une marge d'erreur de $\pm 0,3$ ppm.

Phase	δ_{iso} (ppm) $\pm 0,5$	L (ppm) $\pm 0,5$
Stratlingite	-82,0	3,2
	-86,5	2,1
	-90,5	3,2
C-A-S-H	-75,7	2,3
	-78,7	3,5
	-81,5	3,5
	-84,2	1,4

Tableau 20 : Les paramètres de simulation utilisés pour décomposer les spectres RMN du ^{29}Si . Les déplacements chimiques et les largeurs à mi-hauteur ont une marge d'erreur de $\pm 0,5$ ppm.

La Figure 81 montre un exemple de déconvolution des spectres RMN MAS d'aluminium et de silicium de l'échantillon hydraté 28 jours. Sur cet échantillon, les phases aluminates de départ ont complètement disparu, contrairement aux phases silicates anhydres dont les signaux sont toujours visibles.

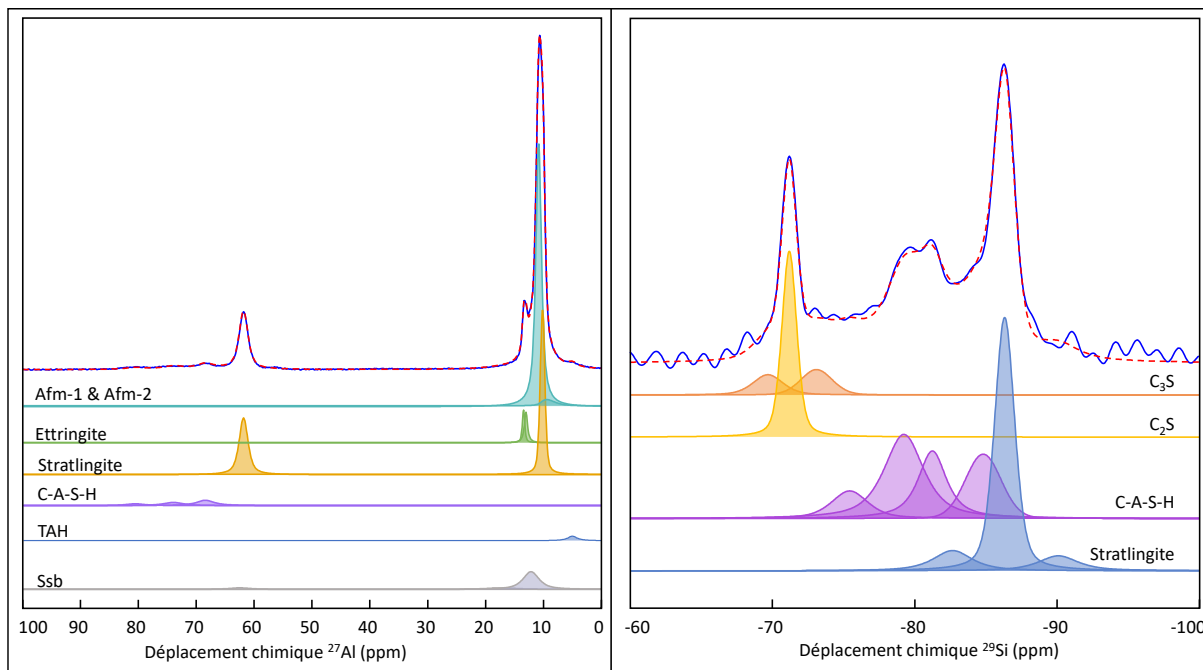


Figure 81 : Spectres MAS d'aluminium et de silicium de l'échantillon T1-28 jours et leurs simulations

Cette déconvolution montre surtout que comme attendu, la structure des C-A-S-H n'est plus la même que, sur l'échantillon hydraté 24h. S'il est toujours possible de simuler avec les mêmes paramètres, l'intensité relative des différents pics est différente, ce qui traduit des différences dans les longueurs de chaîne et dans la substitution silicium-aluminium.

III.2 Suivi de l'évolution de l'aluminium et du silicium dans les hydrates aluminosilicates

Comme expliqué précédemment, les études de la Stratlingite et des C-A-S-H^{103,168} montrent que ces phases possèdent des aluminiums et des siliciums dans leurs structures. Il est donc particulièrement intéressant de comparer leurs cinétiques de formation vues par RMN ^{27}Al et ^{29}Si . La Figure 82 montre l'évolution des pourcentages d'aluminium octaédrique et tétraédrique présents dans la Stratlingite et tétraédrique dans les C-A-S-H. D'autre part, l'évolution du pourcentage de silicium présent dans ces phases entre 2h et 28j est représentée sur la Figure 83.

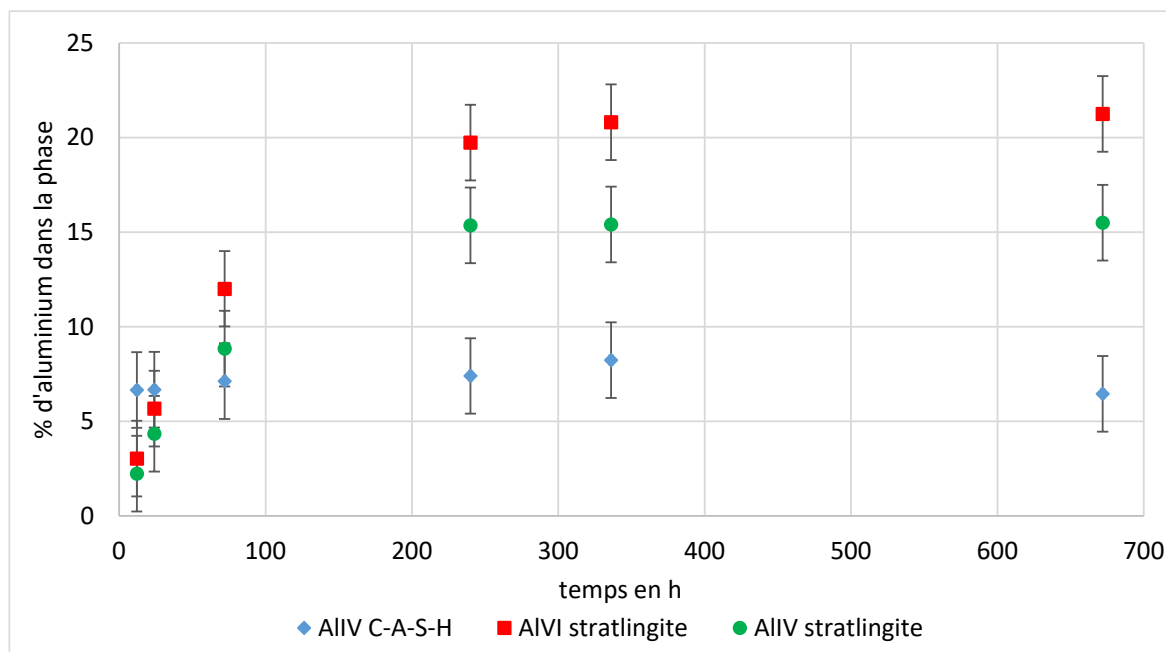


Figure 82 : Evolution des pourcentages d'aluminium ($\pm 2\%$) dans la Stratlingite (pic d'aluminium tétraédrique et pic d'aluminium octaédrique) et les C-A-S-H

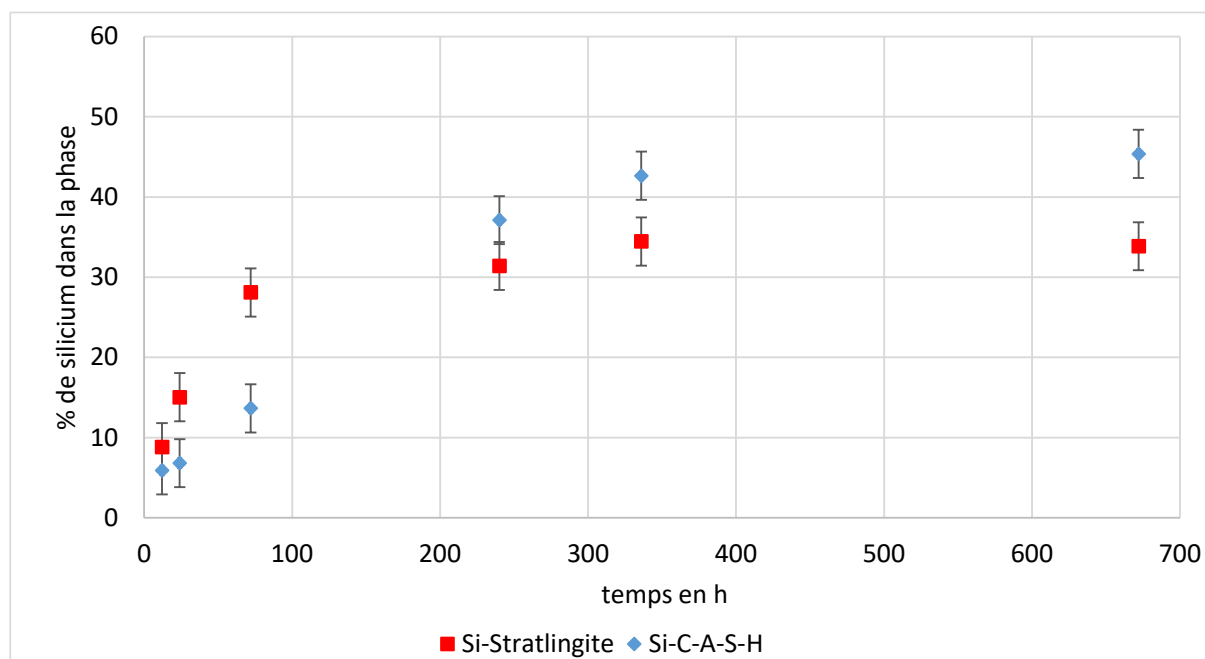


Figure 83 : Evolution des pourcentages de silicium ($\pm 3\%$) dans la Stratlingite et les C-A-S-H

Cette comparaison montre un profil d'évolution similaire pour les deux phases vu par RMN du ^{27}Al et ^{29}Si . À court terme, une augmentation plus rapide des pourcentages d'aluminium et de silicium est observée dans la Stratlingite. Cependant, aux longues échéances, ces pourcentages montrent une tendance à se rapprocher.

Le rapport $\text{Al}_{\text{IV}}/\text{Si}$ dans les deux phases aluminosilicates des échantillons analysés a également été déterminé selon l'équation suivante :

$$\frac{Al_{(IV)}}{Si} = \frac{n_{Al_{(IV)}}}{n_{Si}} \text{ - Équation 31}$$

Avec $n_{Al_{(IV)}}$ et n_{Si} représentant respectivement les pourcentages molaires de l'aluminium et du silicium associés aux phases hydrates dans les échantillons et déterminés par RMN de ^{27}Al et ^{29}Si . Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 84.

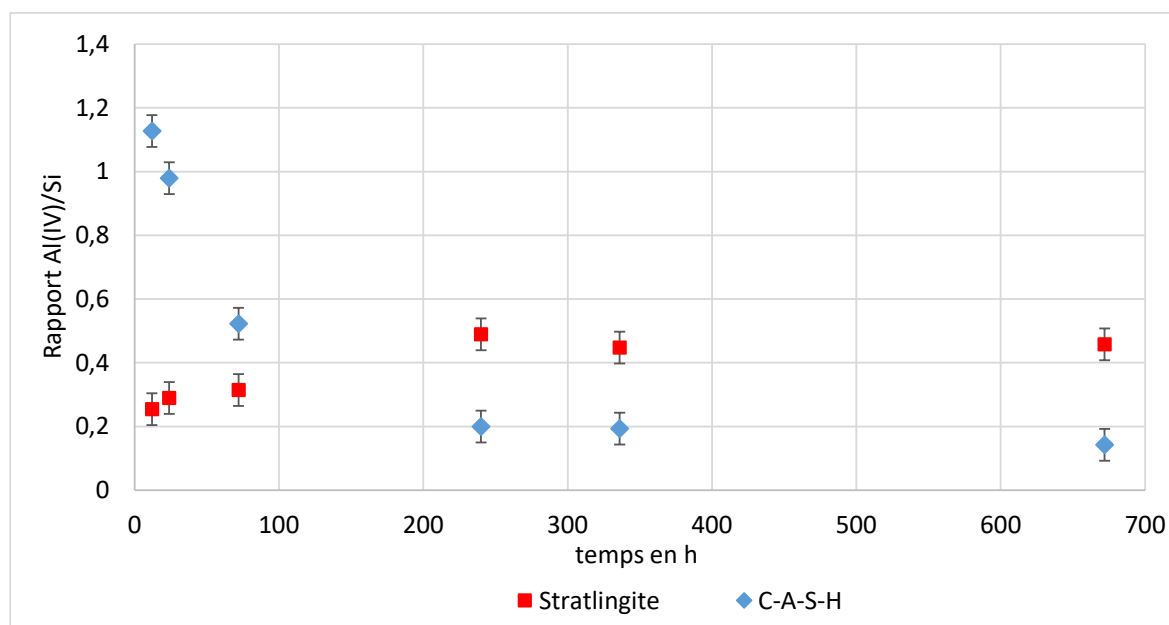


Figure 84 : Evolution du rapport $Al_{(IV)}/Si$ dans les phases hydrates aluminosilicates hydratées

Le suivi des pourcentages d'aluminium et de silicium attribués aux hydrates aluminosilicates ainsi que l'évaluation de leurs rapports Al_{IV}/Si montrent que :

- Les pourcentages de silicium et d'aluminium attribués à la Stratlingite suivent le même profil d'évolution (le rapport Al_{IV}/Al_{VI} étant fixé). Ainsi, le rapport Al_{IV}/Si est quasiment constant autour de 0,46 ($\pm 0,05$). Ce résultat est attendu, car comme nous l'avons évoqué précédemment, la structure et la composition de la Stratlingite sont relativement bien définies. Si l'on se réfère à la formule théorique¹¹¹ établie pour la couche aluminosilicatée $[Si_{1-24} Al_{0-76} \square_2 O_2 (OH)_{4-242} (H_2O)_{0-25}]^-$ le rapport Al_{IV}/Si devrait être de 0,61. Le faible écart entre le rapport théorique et le rapport obtenu peut être expliqué par plusieurs facteurs possibles, tels que la présence de défauts dans la structure réelle et des incertitudes dans la simulation en raison de la superposition avec les pics des C-A-S-H.
- La situation est différente dans le cas des C-A-S-H. On observe que le pourcentage d'aluminium dans ces derniers monte rapidement dans les 24 premières heures puis se stabilise. Au contraire, le pourcentage de silicium, plutôt faible au début, augmente progressivement. Cela se traduit par l'évolution du rapport Al/Si . Celui-ci augmente pendant les premières 48h, passe

par un maximum à 1,12 avant de diminuer progressivement pour se stabiliser à environ 0,18 entre 10 et 28 jours.

En effet, comme expliqué par l'étude de Yang et al.¹⁵⁵, les mécanismes d'incorporation de l'aluminium dans les C-S-H sont gouvernés par des processus cinétiques complexes. Notamment, l'augmentation initiale du rapport Al/Si peut être expliquée par une incorporation rapide de l'aluminium. Alors que la stabilisation ultérieure de ce rapport indique que ce processus d'incorporation atteint un équilibre. Cette diminution peut être expliquée également par la diminution de la quantité d'aluminium disponible à 14j et 28j par rapport aux échéances initiales, ce qui implique la précipitation des C-A-S-H plus riches en silicium par rapport au début de l'hydratation.

Les mêmes travaux de recherche de Yang et al.¹⁵⁵ ont montré que les rapports Ca/Si varient entre 0,6 et 2,0 et Al/Si atteignent environ 0,2. Ces résultats sont en accord avec le rapport Al/Si de 0,18, obtenu entre 10j et 28j, qui sera considéré comme le rapport Al/Si à l'équilibre.

Par conséquent, en raison de l'instabilité de la composition du système au fil du temps, ainsi que du manque de données détaillées sur la teneur en eau des phases hydratées, il n'est pas possible d'approfondir davantage la description quantitative de l'évolution cinétique de l'hydratation du système ternaire.

Dans la suite de cette étude, les pourcentages mentionnés correspondront à ceux de l'aluminium ou du silicium attribués aux phases anhydres et hydratées.

III.3 Description de la cinétique

À travers le protocole de simulation instauré, les pourcentages d'aluminium et de silicium ont été déterminés pour chaque phase, qu'elle soit anhydre ou hydratée, permettant ainsi de les suivre. Ensuite, un suivi cinétique du système a été établi en fonction de l'avancement du processus d'hydratation.

Notre suivi étant basé sur les mesures RMN ^{27}Al et ^{29}Si , nous ne pouvons pas décrire la cinétique de consommation d'anhydrite, seule autre phase anhydre détectée par DRX. Les pourcentages d'aluminium et de silicium dans chaque phase à chaque échéance d'hydratation sont regroupés dans le Tableau 21.

échéance (h)	%Al dans les Phases ($\pm 2\%$)							%Si dans les Phases ($\pm 3\%$)			
	CA	CA ₂	Ettringite	AFm	Stratlingite	C-A-S-H	TAH	C ₂ S	C ₃ S	Stratlingite	C-A-S-H
0	57,8	42,2	-	-	-	-	-	20,5	79,5	-	-
2	36,4	35,9	9,9	17,8	-	-	-	20,4	79,6	-	-
4	21,2	36,5	20,4	21,8	-	-	-	20,3	79,7	-	-
12	11,1	29,7	23,4	23,9	5,2	6,6	-	19,2	66,1	8,8	5,9
24	10,4	28,3	19,8	24,8	10,0	6,7	-	17,5	60,7	15,0	6,8
72	8,54	15,8	17,1	30,5	20,8	7,1	-	17,7	40,6	28,1	13,6
240	0,0	0,0	10,3	47,2	35,1	7,4	-	17,6	13,9	31,4	37,1
336	0,0	0,0	5,9	46,8	36,2	8,2	2,8	14,1	8,8	34,4	42,6
672	0,0	0,0	5,7	49,6	36,8	6,5	1,4	14,0	6,8	33,9	45,4

Tableau 21 : Pourcentages d'aluminium et du silicium dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 28 jours^{24,189}

L'évolution des pourcentages d'aluminium et de silicium dans les phases anhydres et hydratées sur la totalité des 28 jours de suivi est représentée sur les figures suivantes.

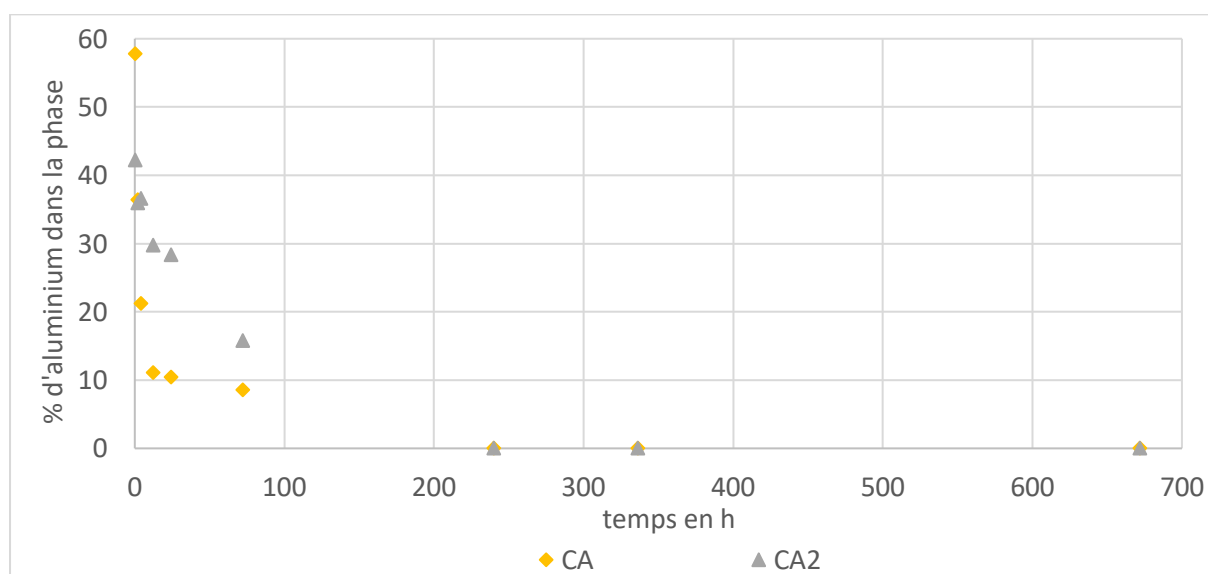


Figure 85 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases anhydres ($\pm 2\%$) entre 0 et 28 jours

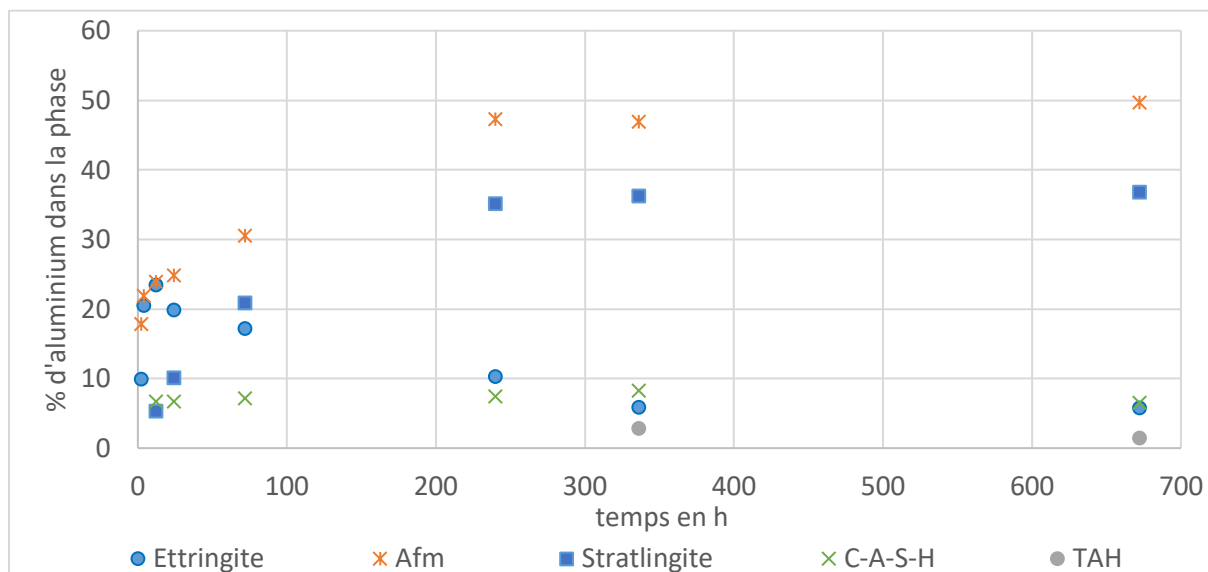


Figure 86 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases hydratées ($\pm 2\%$) entre 0 et 28 jours

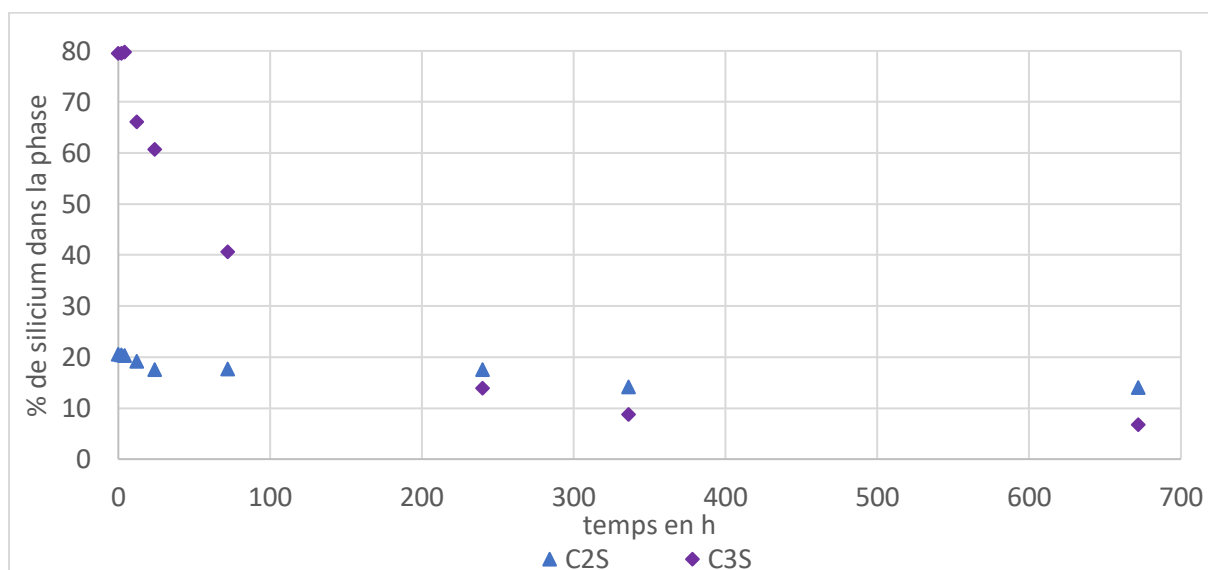


Figure 87 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 3\%$) entre 0 et 28 jours

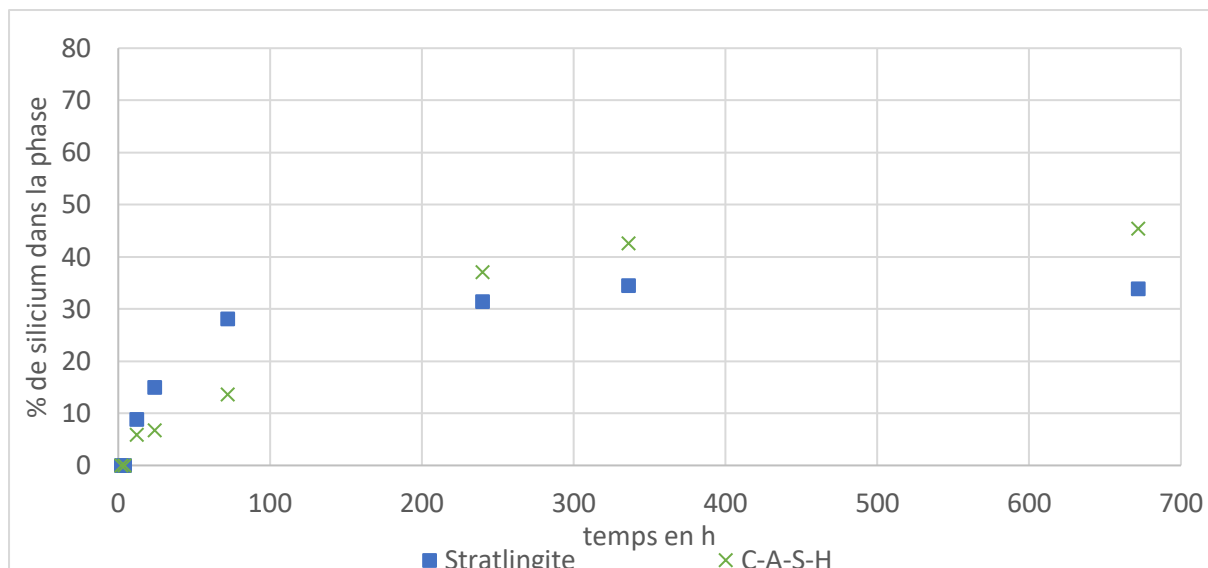


Figure 88 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 3\%$) entre 0 et 28 jours

L'analyse approfondie de ces cinétiques révèle la présence de quatre étapes distinctes, clairement identifiables.

- Entre 0 et 12 heures

Les figures ci-dessous montrent l'évolution de l'aluminium et du silicium dans les phases anhydres et hydratées du système T1 à partir du gâchage jusqu'à 12 heures d'hydratation. Au cours de cette première étape, les phases aluminates anhydres, CA et CA₂ (respectivement 57,8% et 42,2% dans le CAC anhydre) sont rapidement dissoutes. Le calcium et l'aluminium s'associent au SO₄²⁻ de l'anhydrite pour former les premiers hydrates sulfoaluminates. L'Ettringite et les AFm se forment rapidement et en quantité importante dès les 2 premières heures puis continuent à précipiter au cours du temps. On note un maximum de 23,4% d'Al attribué à l'Ettringite à 12 heures.

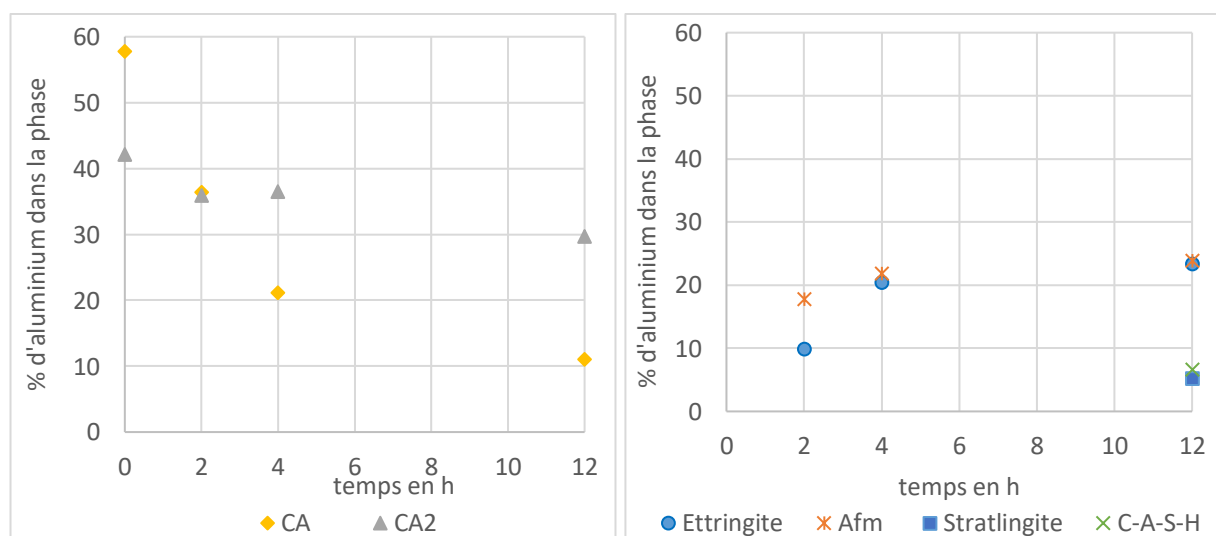


Figure 89 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 2g$) entre 0 et 12 heures

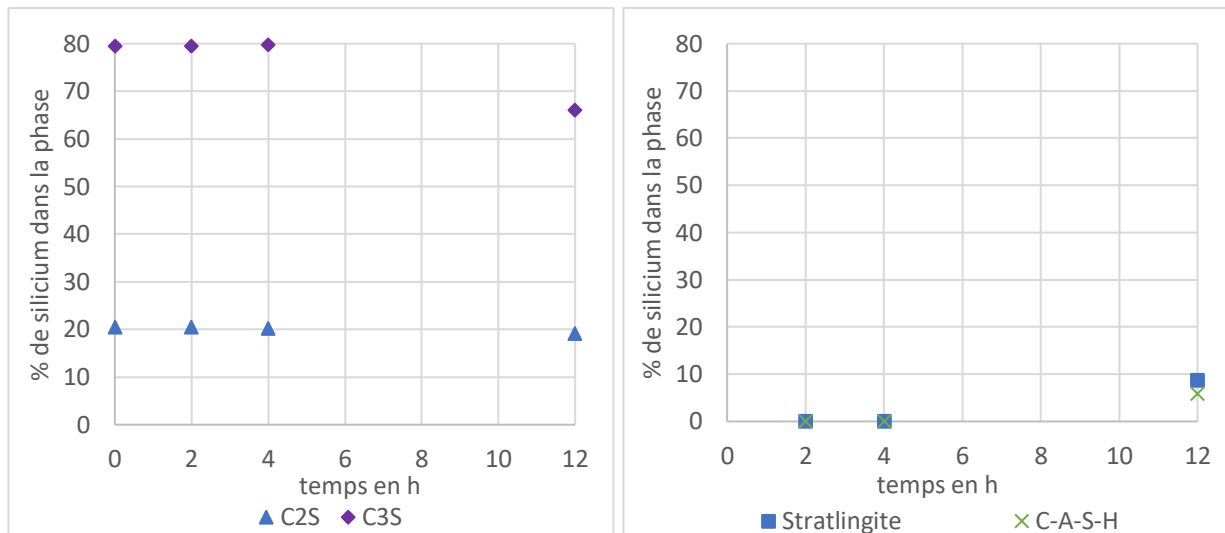


Figure 90 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 3\%$) entre 0 et 12 heures

Il est intéressant de noter une différence de réactivité des phases CA et CA₂ : la dissolution de CA est très rapide, la majeure partie est consommée dans les 4 premières heures, alors que la dissolution de CA₂ est plus lente et progressive. La dissolution des phases silicates est, quant à elle, plus lente et progressive, et ne se déclenche qu'en très faible quantité après de 4 heures d'hydratation. Toutefois, une très faible quantité d'aluminosilicates hydratés est formée à la fin de cette étape de l'hydratation et résulte principalement de la dissolution de C₃S (cf. Figure 90). Contrairement aux phases aluminates anhydres et au C₃S, le C₂S ne réagit pas pendant cette étape de la réaction (pourcentage de Si stable).

- Entre 12 et 72 heures

La composition du système en aluminium et silicium attribués aux phases anhydres et hydratées déterminée entre 12h et 3j d'hydratation est illustrée sur les figures 91 et 92 ci-dessous. Au cours de cette seconde étape réactionnelle, la réactivité des phases aluminates anhydres diminue considérablement, et leur dissolution devient plus lente, notamment celle de CA.

D'autre part, la quantité importante d'Ettringite initialement formée, commence à diminuer en faveur des phases AFm qui continuent à précipiter. En effet, la DRX montre que le sulfate apporté par l'anhydrite est presque totalement consommé à cette échéance. L'Ettringite devient donc instable et se dissout enrichissant le système en aluminium, sulfate et eau (on parle souvent de l'Ettringite comme « réserve » d'eau et de sulfate¹⁸⁶). Cet enrichissement permet la précipitation continue des AFm²⁴.

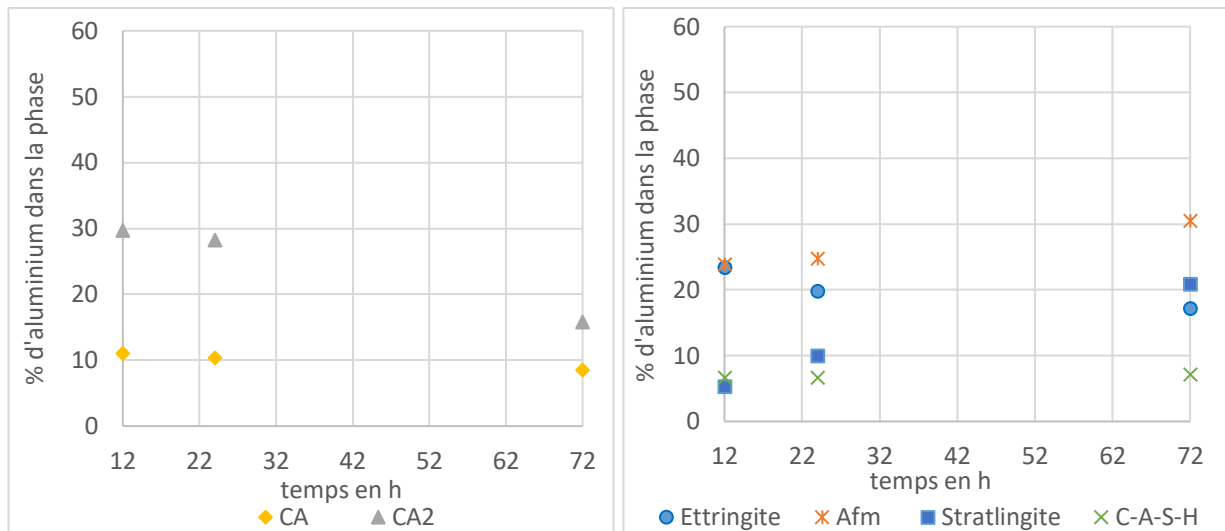


Figure 91 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 2g$) entre 12 et 72 heures

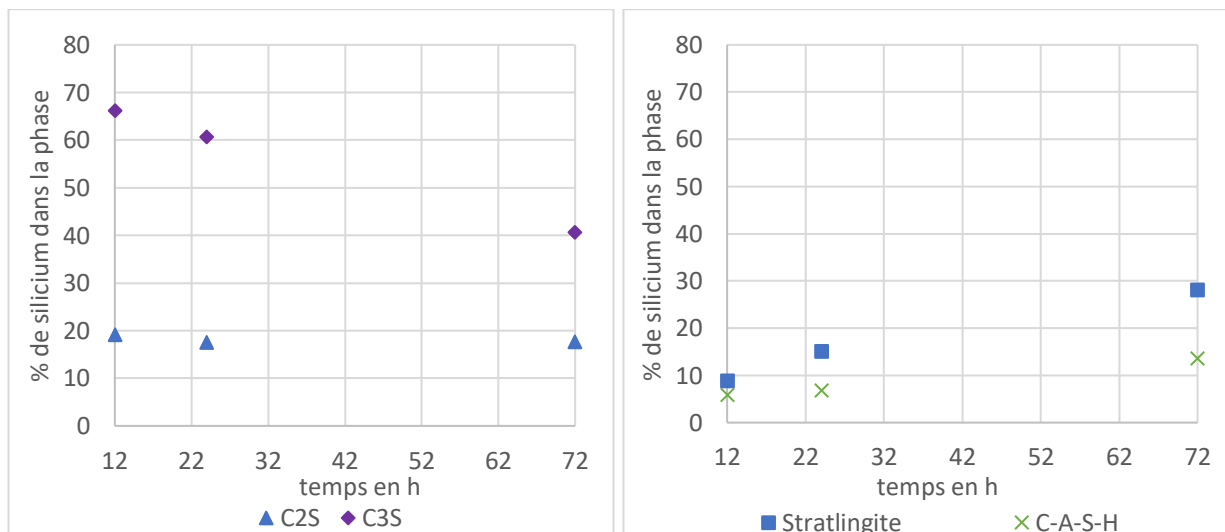


Figure 92 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 3\%$) entre 12 et 72 heures

Parallèlement, le C_3S continue à se dissoudre, alors que le pourcentage de Si attribué au C_2S reste plutôt stable. Le silicium passé en solution se combine avec l'aluminium apporté par les phases de départ et la décomposition de l'Ettringite pour former de la Stratlingite (28,1% de Si) et une moindre quantité de C-A-S-H (13,6% de Si) très riches en aluminium ($Al/Si = 0,52$ à 72 heures). Ces phases aluminosilicates commencent à se former à partir de 12 heures et précipitent lentement entre 24 heures et 3 jours.

- Entre 3 et 14 jours

Pendant cette troisième étape (cf. Figure 93 et Figure 94), le système montre une cinétique plus lente : les phases aluminates de départ ont totalement été consommées à l'échéance de 10 jours. La dissolution de C_3S continue progressivement alors que celle de C_2S est toujours aussi faible.

Les AFm continuent à précipiter grâce à la décomposition de l'Ettringite qui apporte aluminium et sulfates. Une légère accélération de la décomposition de l'Ettringite et de précipitation des AFm et de la Stratlingite est observée au cours de cette étape.

Parallèlement, le système étant riche en silicium, la Stratlingite et les C-A-S-H continuent à se former. Cependant, en raison de la faible quantité d'aluminium disponible par rapport au départ, les C-A-S-H se forment avec un rapport Al/Si plus faible. Il faut noter que la quantité et la position de l'aluminium substituant le silicium dans les C-A-S-H dépendent du rapport Ca/Si. Quand ce dernier augmente, le nombre de tétraèdres d'aluminium de pontage diminue¹⁹⁰. Vu la dissolution importante du silicium de C₃S à ce stade de l'hydratation, le système est de plus en plus riche en silicium et en calcium, ce qui favorise la précipitation de C-A-S-H plus riches en silicium et donc, ayant des plus faibles rapports Al/Si (le rapport Al/Si baisse de 0,52 à 0,19 entre 3 et 10 jours).

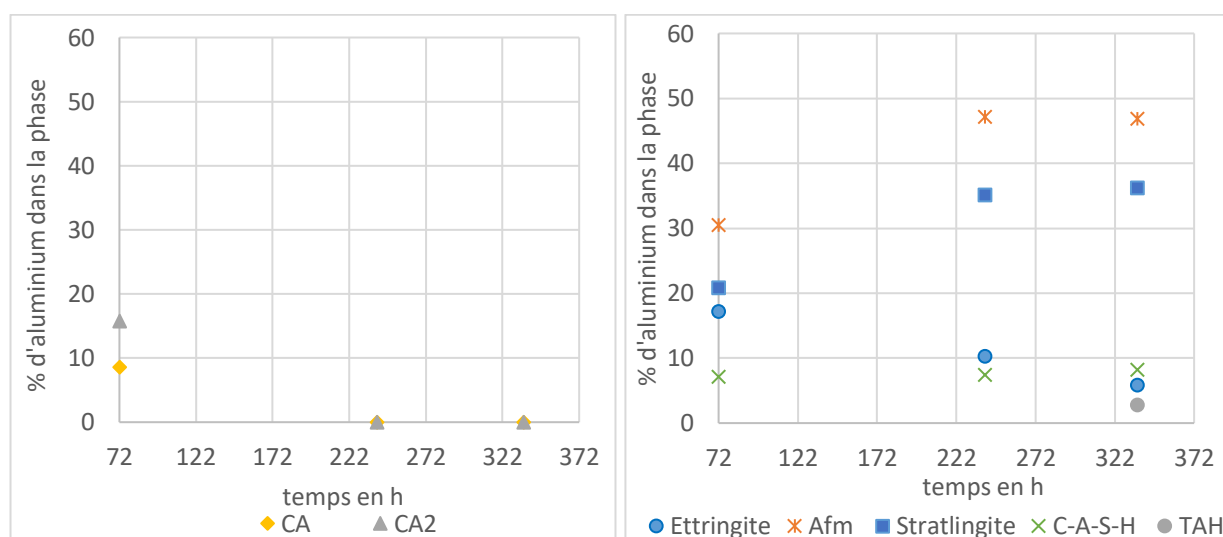


Figure 93 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases anhydres et hydratées (±2g) entre 3 et 14 jours

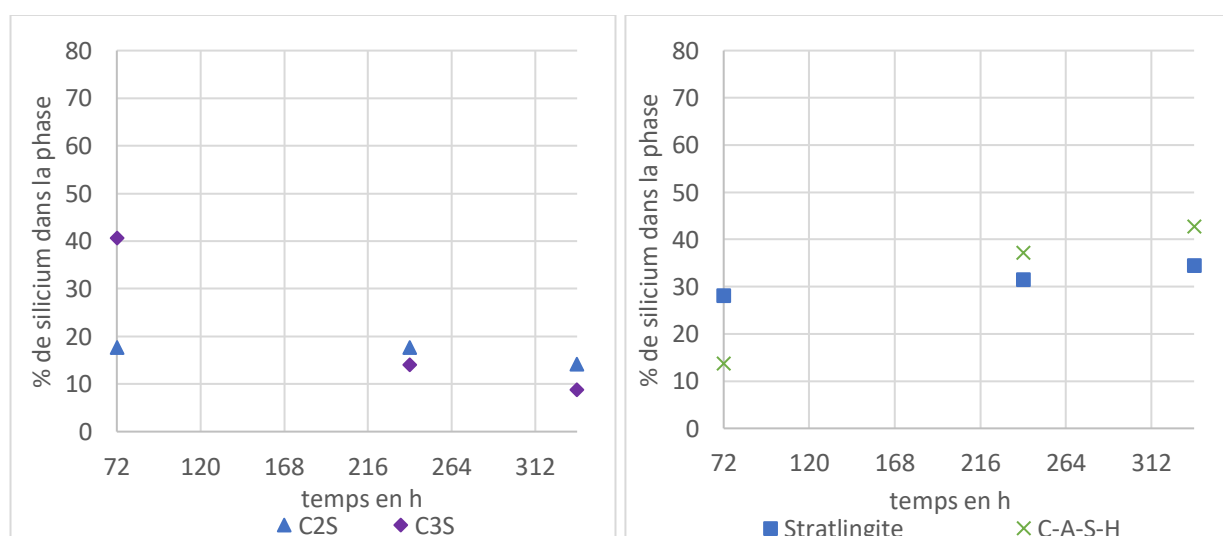


Figure 94 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées (±3%) entre 3 et 14 jours

- Entre 14 et 28 jours

Les figures 95 et 96 ci-dessous représentent l'évolution des pourcentages d'aluminium et silicium attribués aux anhydres et aux hydrates entre 14 et 28 jours. Durant cette étape, le système n'évolue quasiment plus : l'Ettringite s'est stabilisée à une quantité proche de 5,7% d'Al, soit le quart de son pourcentage maximal observé à 12 heures. Cette stabilisation de la décomposition de l'Ettringite implique également une stabilisation de précipitation des AFm et de la Stratlingite, phases qui en dépendent et ne peuvent précipiter en absence d'aluminium disponible. Il faut noter que des pourcentages très faibles d'aluminium dans le TAH ($\approx 2\%$ d'Al), sont observés pendant cette étape de la réaction. De même, la dissolution des phases silicates C_2S et C_3S semble ralentir considérablement et on note des pourcentages de silicium résiduels de 16,7% et 7,4% respectivement dans C_2S et C_3S . Il faut noter que la dissolution de ce dernier pourrait éventuellement se poursuivre au-delà de nos mesures.

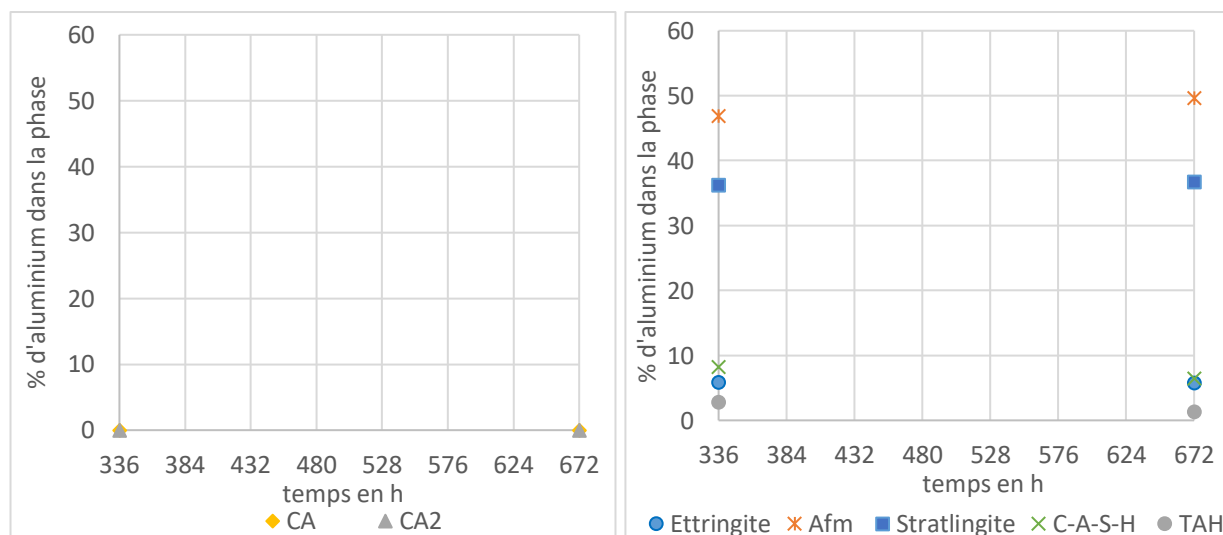


Figure 95 : Evolution du pourcentage d'aluminium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 2g$) entre 10 et 28 jours

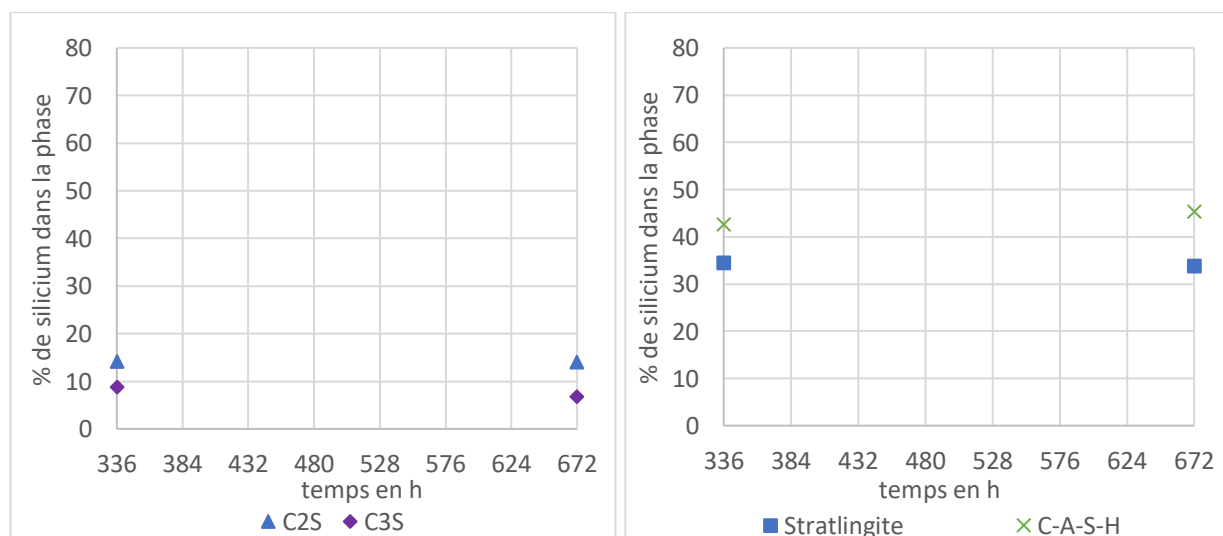


Figure 96 : Evolution du pourcentage de silicium dans les phases anhydres et hydratées ($\pm 3\%$) entre 10 et 28 jours

Grâce à un protocole de simulation très rigoureux, la combinaison des études par RMN ^{27}Al et ^{29}Si nous a permis de suivre l'évolution cinétique du système ternaire T1, depuis le gâchage jusqu'à 28 jours.

Conformément aux études précédentes dans la littérature^{38,39,180}, ces résultats montrent que le jeune âge est largement dominé par les réactions entre le CAC et l'anhydrite (consommé pendant les 12 premières heures qui suivent le gâchage), autrement dit par les dissolutions-précipitations de phases aluminates. Ces réactions étant rapides et intenses, elles ne se produisent que sur une courte période. La dissolution-précipitation des phases silicates et aluminosilicates est beaucoup plus progressive et ne démarre qu'après plusieurs jours d'hydratation. En revanche, c'est elle qui domine l'évolution du système aux temps longs. Notre système ternaire est quasiment stable à 28 jours.

IV. Corrélations entre la cinétique réactionnelle et la macrostructure du système ternaire

Parallèlement au suivi de la cinétique d'hydratation du mélange ternaire, nous avons réalisé un certain nombre de caractérisations macroscopiques du système : mesure des flux de chaleur, du durcissement et des variations dimensionnelles du système, suivi des résistances à la flexion et à la compression en fonction de l'avancement de l'hydratation. Ces méthodes de caractérisation sont classiques, normalisées et permettent de décrire les performances mécaniques d'un matériau. Notre objectif dans cette partie est d'établir une corrélation entre cinétique réactionnelle et propriétés mécaniques.

La microcalorimétrie isotherme et le suivi par ultrasons ont été réalisés sur des pâtes de ciment pour caractériser la cinétique d'hydratation à jeune âge. Les mesures des variations dimensionnelles et de la résistance à la compression et flexion ont été réalisées sur des éprouvettes durcies.

IV.1 Mesure de flux de chaleur par microcalorimétrie

La microcalorimétrie isotherme est une méthode d'analyse globale qui permet de suivre les flux de chaleur générés par les liants hydrauliques pendant les premiers jours d'hydratation.

La mesure a été réalisée à une température de cellules stable de 25°C. Deux références de mélange eau-sable sont initialement introduites dans les cellules de mesure et de référence. Après stabilisation de la température, l'échantillon de mélange ternaire fraîchement gâché est introduit dans la cellule de mesure en remplacement de la référence. Ensuite, le flux de chaleur est mesuré, puis normalisé par rapport à la masse des liants et de l'eau de gâchée.

Seule, cette technique ne permet pas la caractérisation de l'hydratation du système ternaire puisqu'elle ne peut distinguer la contribution de chaque phase au flux de chaleur dégagé. Toutefois, la comparaison de la courbe avec la cinétique de la réaction d'hydratation obtenue par RMN permet de corréler les phénomènes thermiques observés avec les réactions chimiques de dissolution des phases anhydres et/ou de précipitation des phases hydrates.

L'histogramme (cf. Figure 97) représente l'évolution des pourcentages d'aluminium et de silicium dans les phases anhydres et hydratées pendant les trois premiers jours d'hydratation vue par RMN. Parallèlement, la Figure 98 montre le flux de chaleur dégagé en fonction de l'avancement de la réaction d'hydratation dans les conditions standards. La comparaison des résultats de l'étude cinétique avec la courbe de flux de chaleur obtenue pour les trois premiers jours après gâchage, montre que la réaction d'hydratation passe par plusieurs étapes, dont chacune correspond à un dégagement de chaleur plus ou moins important résultant de la consommation des phases anhydres de départ ou la formation des phases hydratées.

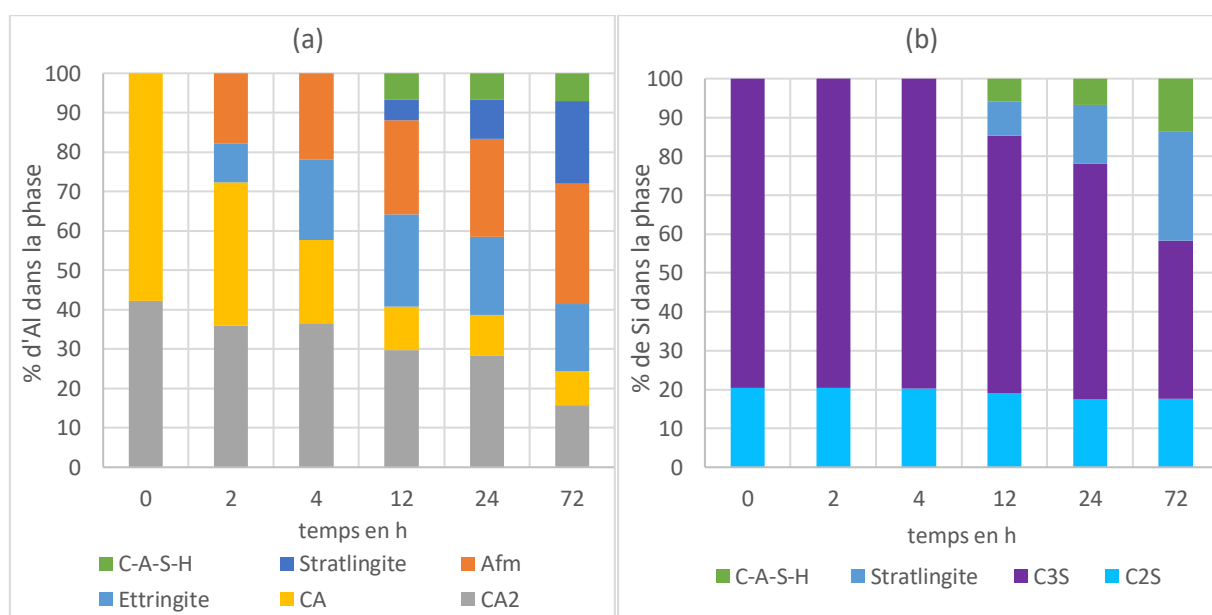


Figure 97 : Evolution des pourcentages (a) d'aluminium ($\pm 2\%$) et (b) de silicium ($\pm 3\%$) dans les phases anhydres et hydratées pendant les 72 premières heures d'hydratation

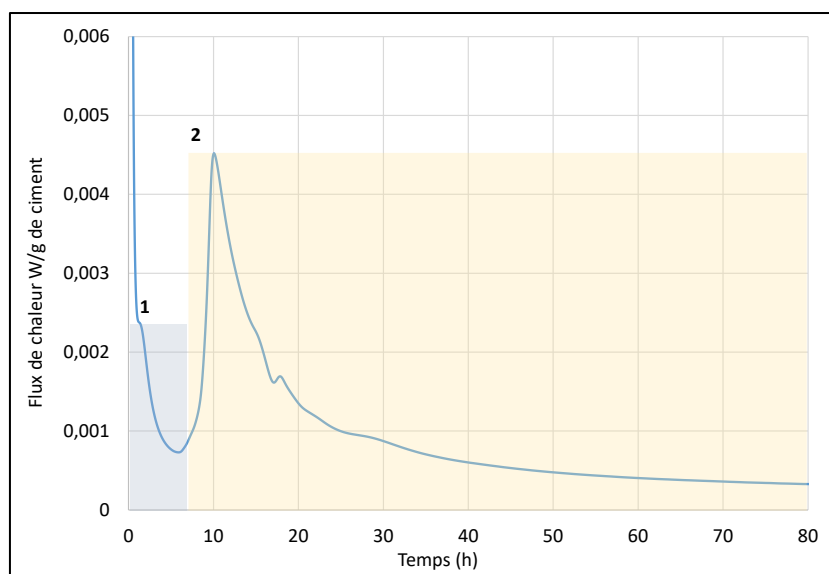


Figure 98 : Flux de chaleur en fonction du temps d'hydratation

La courbe de calorimétrie commence par un important dégagement de chaleur dès les deux premières heures qui suivent le gâchage. Ce flux n'est pas quantitatif et résulte généralement de la chaleur générée par le mélange externe lors de la manipulation de l'échantillon¹⁹¹. Toutefois, il est également attribuable en partie à l'adsorption de l'eau sur les grains anhydres (mouillage), ainsi qu'au début d'hydratation de ces anhydres¹⁹². Les histogrammes (cf. Figure 97) montrent effectivement, dans les 2 premières heures, la dissolution d'une grosse quantité d'aluminates (CA et CA_2) et la précipitation importante d'Ettringite et d'AFm (9,9% d'Al et 17,8% d'Al respectivement). Cette première étape est très rapide, bien plus que dans les systèmes à base de ciment Portland uniquement. Elle montre clairement le rôle particulier du CAC dont les phases aluminates, très réactives, se dissolvent instantanément. L'importante quantité d'aluminium en solution combinée aux sulfates apportés par l'anhydrite provoque la précipitation rapide des AFm et de l'Ettringite. La chaleur générée est donc principalement due à la formation de cette dernière et des AFm principalement sulfatés.

Comme le montre la courbe, le flux de chaleur et donc de la vitesse d'hydratation diminuent après 5 heures. Cela peut s'expliquer par le remplissage de l'espace par des hydrates, ce qui ralentit davantage l'hydratation, comme observé dans les études de Le Saoût et al.¹⁹³ de l'hydratation du CAC en présence de l'anhydrite.

Un second pic de chaleur est observé vers 10 heures. Comme le montrent les histogrammes, cette échéance correspond au début de précipitation des phases hydrates aluminosilicates C-A-S-H (6,6% d'Al et 5,9% de Si) et Stratlingite (5,3% d'Al et 8,8% de Si). Ensuite, entre 12 et 24 heures, nous observons un ralentissement de la cinétique d'hydratation, et en particulier de la dissolution des phases aluminates de départ. Le pic de chaleur de faible intensité observé à 18h peut probablement être associé majoritairement à la dissolution de C_3S (5,5% de Si dissout) et en moindre mesure à la

dégradation de l'Ettringite dont le pourcentage d'Al diminue de 3,6% et à la précipitation de la Stratlingite qui augmente significativement entre 12 et 24 heures.

A partir de 24 heures, la cinétique d'hydratation ralentit et les phases aluminates résiduelles (38,7% d'Al dans CA et CA₂) et silicates (78,1% de Si dans C₃S et C₂S) continuent à réagir lentement donnant un flux de chaleur de faible intensité.

L'analyse par microcalorimétrie montre très peu d'évolution au-delà de 72 heures après le gâchage. Les flux de chaleurs deviennent de plus faible intensité vu le ralentissement important de la cinétique d'hydratation. La rigidification de la matrice cimentaire et la consommation importante de l'eau initialement introduite entraînent ce ralentissement. En conséquence, l'hydratation des grains résiduels devient contrôlée par la diffusion des ions en solution qui peut durer plusieurs semaines¹⁹⁴.

IV.2 Suivi de la prise par ultrasons

Un suivi par ultrasons de l'hydratation du système ternaire a été réalisé pendant les premières 24 heures d'hydratation. Pour cette mesure, et contrairement aux conditions standards, nous n'avons pas ajouté de sable normalisé pour éviter la dilution du système. Cette méthode consiste à mesurer la vitesse de propagation de courtes impulsions d'ondes acoustiques émises par une source entre la cellule émettrice et la cellule réceptrice^{114,195}. C'est une analyse de l'écho qui permet de renseigner sur l'état du cœur du mélange de liants hydratés. Elle a été effectuée à température ambiante (25°C) et dans des conditions endogènes.

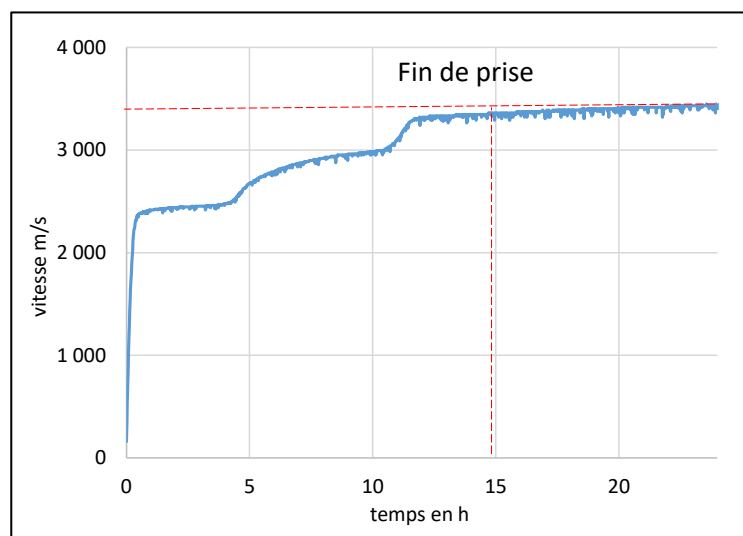


Figure 99 : Evolution de la vitesse longitudinale en fonction du temps d'hydratation

La Figure 99 montre l'évolution de la vitesse de propagation de l'onde sonore (en m/s) en fonction de l'avancement de l'hydratation.

Les études de Chotard et al¹⁹⁵ montrent que pendant les premiers stades de la réaction, lorsque les hydrates sont encore en faibles quantités, les ondes se propagent à travers l'eau n'ayant pas encore réagi. Dans le cas du système ternaire, une augmentation très rapide de la vitesse de propagation qui atteint 2400 m/s en quelques minutes est observée. Ceci indique une rigidification très rapide de notre système après le gâchage, cohérente avec la vive réactivité observée dans le paragraphe précédent (cf. chapitre III§IV.1). La dissolution quasi-instantanée de l'aluminium du CAC induit la précipitation exothermique d'une importante quantité d'Ettringite (9,9% d'Al à 2h) et des AFm (17,8% d'Al à 2h) qui assure le début de prise de la matrice cimentaire. Contrairement au ciment Portland seul, il n'y a pas de temps ouvert.

Suite à cette montée rapide de la vitesse de propagation, on observe une deuxième montée plus douce (de 2400 à 3300 m/s) avec deux plateaux entre 30 mn et 4h puis entre 4 et 11h. Cette période correspond à la dissolution progressive des aluminates anhydres et la précipitation régulière d'Ettringite et des AFm. Ce sont principalement ces deux phases qui entraînent la rigidification du système. Vers 12h, la vitesse de propagation augmente à nouveau brutalement pour ensuite se stabiliser durablement. Cette échéance correspond au début de précipitation des phases aluminosilicates, C-A-S-H et Stratlingite, entraînant une consommation de plus en plus importante de l'eau ainsi que le ralentissement de la réaction d'hydratation par rapport au moment du gâchage. Ce ralentissement correspond également à la période de faible activité thermique observée précédemment par microcalorimétrie.

IV.3 Suivi des variations dimensionnelles

Au cours de son hydratation, un mortier subit des variations dimensionnelles qui se traduisent par un retrait (rétrécissement du volume) ou une expansion (gonflement) pouvant être liés à la structuration du matériau ou à l'évaporation de l'eau par exemple. Ces variations sont estimées en mesurant la longueur d'éprouvettes à différentes échéances d'hydratation et en la comparant à une valeur initiale, et généralement exprimées en mm/m. Dans notre étude, des éprouvettes ont été préparées par mélange de liant ternaire avec du sable normalisé dans les proportions de (25% / 75%). Elles ont été conservées dans des conditions endogènes pour éviter la carbonatation et l'évaporation de l'eau. Des mesures de variation des dimensions (évolution de la longueur de l'éprouvette) ont été effectuées sur trois éprouvettes (40 mm x 40 mm x 160 mm).

L'histogramme (cf. Figure 100) représente l'évolution des pourcentages d'aluminium et de silicium dans les phases anhydres et hydratées déterminée par RMN pendant 28 jours d'hydratation.

Parallèlement, la Figure 101 montre les variations dimensionnelles subies par le système ternaire pendant ces 28 jours dans les conditions endogènes.

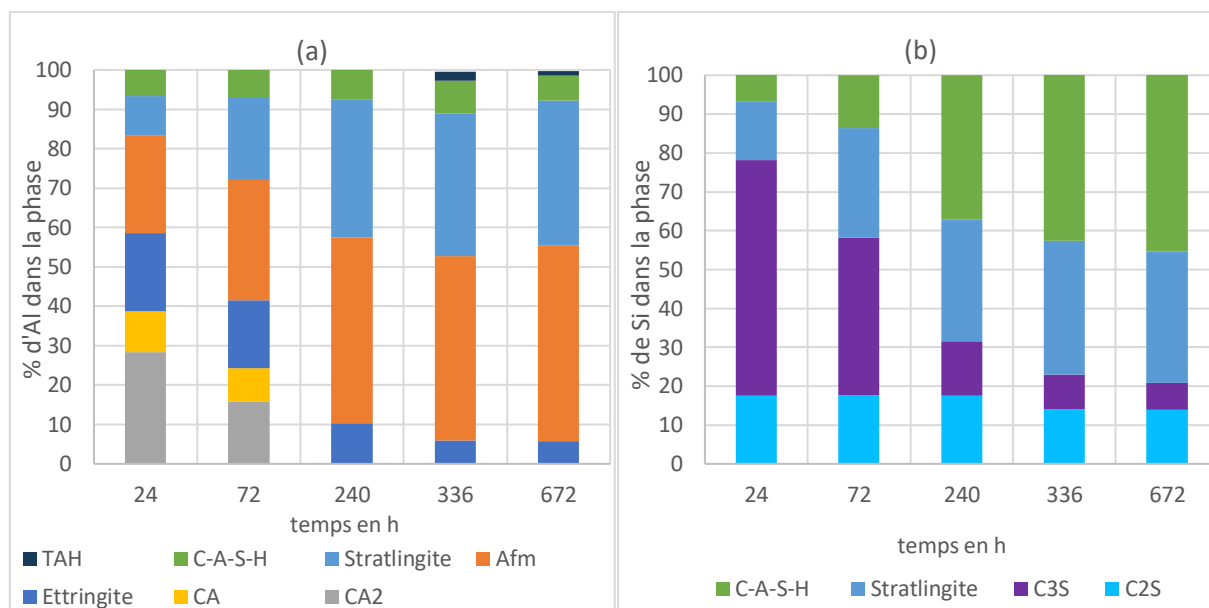


Figure 100 : Evolution des pourcentages (a) d'aluminium ($\pm 2\%$) et (b) de silicium ($\pm 3\%$) dans les phases anhydres et hydratées entre 24h et 28 jours d'hydratation

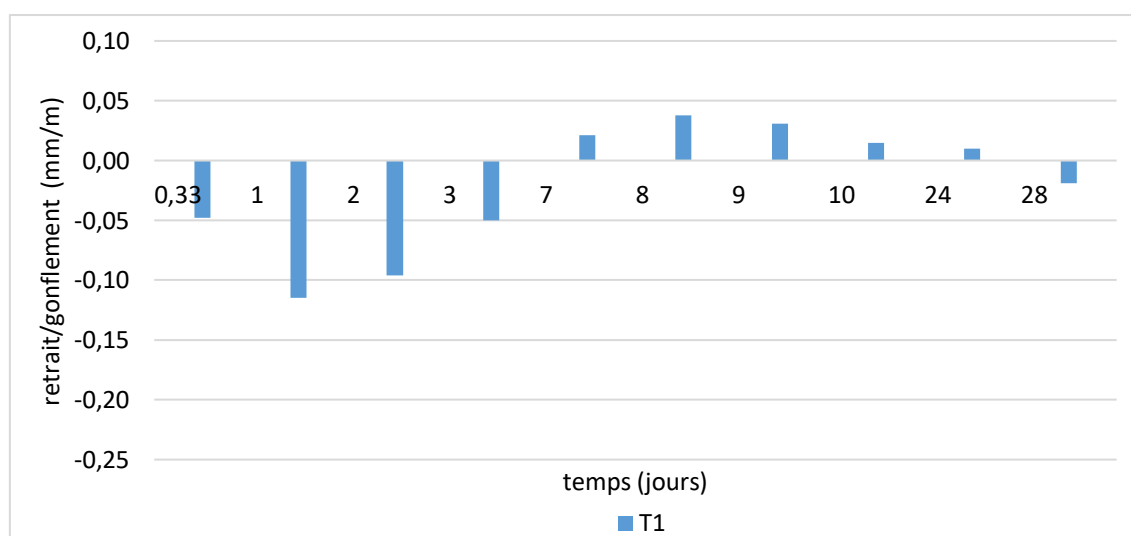


Figure 101 : Variations directionnelles en fonction du temps d'hydratation

Juste après le gâchage, le système commence par se rétracter pour atteindre une valeur de -0,115 mm/m à 24h^{116,117}. Ensuite, un gonflement vient s'opposer au retrait. Le premier retrait observé à 24 heures est dû à la réduction du volume occupé par les hydrates par rapport à celui qui était pris par les phases de départ ; il s'agit d'un retrait chimique aussi appelé contraction de Le Chatelier¹¹⁷. Ce phénomène résulte directement des réactions d'hydratation du ciment. Après ce premier retrait, une compensation de volume par expansion est observée entre 24 heures et 9 jours. Cette compensation est le résultat de la présence d'hydrates expansifs comme l'Ettringite.

Lorsque la réaction d'hydratation ralentit, les phases silicates anhydres continuent à réagir lentement, ce qui assèche le réseau poreux et génère une dépression et un deuxième retrait dit endogène¹³¹ ou encore une auto-dessiccation. Pour le système ternaire, le retrait est de -0,019 mm/m à 28 jours, ce qui correspond à un équilibre de variations dimensionnelles entre le retrait et l'expansion. Les valeurs de retrait et de gonflement obtenues pour le système ternaire ne dépassent pas les valeurs critiques de variations dimensionnelles dans les mortiers (supérieures à 500 $\mu\text{m}/\text{m}$ en conditions endogènes). Il faut noter que lorsque ces derniers deviennent plus importants, des microfissures peuvent apparaître dans les éprouvettes.

IV.4 Mesures des performances mécaniques

Des éprouvettes ont été préparées par mélange de liants ternaires avec du sable normalisé dans les proportions de (25% / 75%) comme décrit dans la section précédente pour les mesures des variations dimensionnelles. Les éprouvettes conservées dans des conditions endogènes ont été d'abord testées en flexion, ensuite les deux demi-éprouvettes résultantes de la mesure de la flexion ont été testées en compression. Des mesures ont été effectuées sur trois éprouvettes (40 mm x 40 mm x 160 mm) pour la flexion et six demi-éprouvettes ($\approx$ 40 mm x 40 mm x 80 mm) pour la compression¹⁹⁶.

La Figure 102 montre le développement de la résistance à la flexion dans le mortier normalisé. Une croissance rapide est observée durant les 24 premières heures pour atteindre 4,2 MPa, suivie d'une augmentation plus lente pendant les 4 semaines qui suivent le gâchage, pour atteindre une valeur de 6,7 MPa à 28 jours. Le profil initial de développement de la résistance à la compression est similaire à celui de la flexion (cf. Figure 103). On observe une augmentation rapide entre 2 et 24 heures pour atteindre environ 16 MPa, puis l'augmentation est plus douce.

Au vu de l'évolution de la composition du mélange (cf. Figure 100) le développement rapide des résistances à la flexion et à la compression semble dû principalement à l'Ettringite et aux AFm formées presque instantanément après le gâchage (19,8% d'Al dans l'Ettringite et 24,8% d'Al dans les AFm à 24 heures) ainsi qu'au début de formation des phases aluminosilicates hydratées à partir de 12 heures d'hydratation.

L'augmentation des performances mécaniques en compression continue sur les trois premiers jours d'hydratation pour atteindre 22 MPa, ce qui peut être expliqué par la précipitation des hydrates aluminosilicates, la Stratlingite et les C-A-S-H. Ces phases continuent à se former doucement, le réseau cimentaire se structure permettant à la résistance à la compression d'augmenter lentement. Celle-ci

atteint 36MPa à 28 jours, mais le plateau n'est pas atteint. La résistance à la compression et à la flexion continue probablement à se développer au-delà de nos mesures.

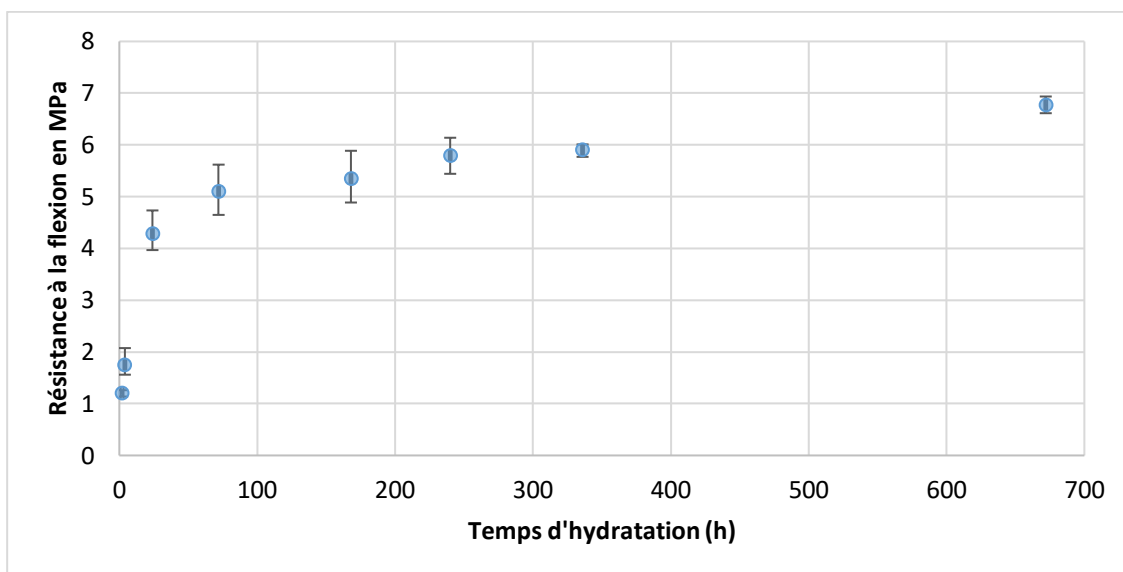


Figure 102 : Module de flexion du système T1 avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

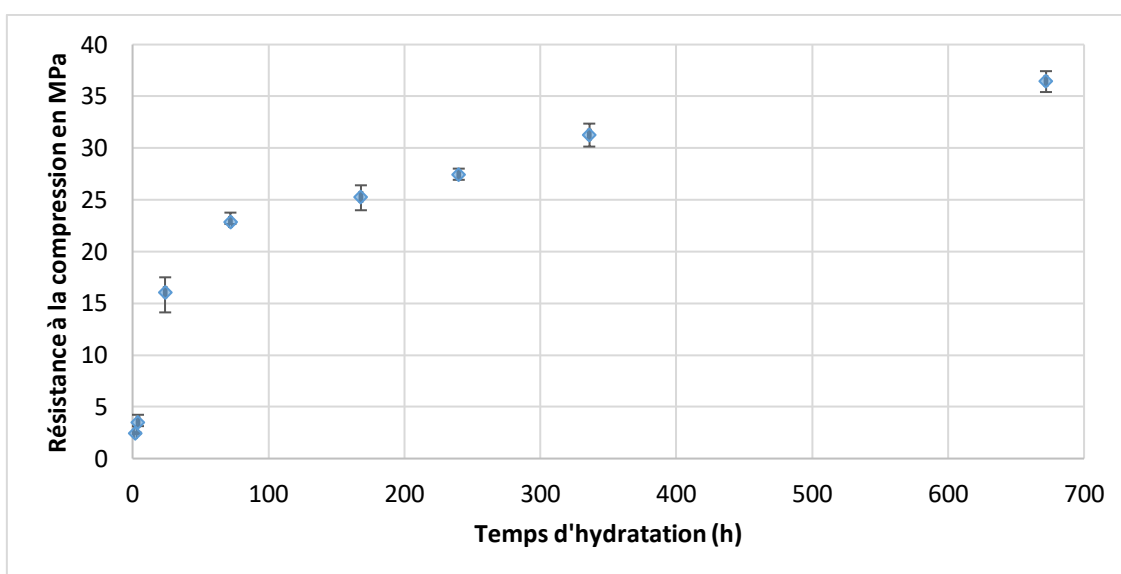


Figure 103 : Module de compression du système T1 avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

Cette analyse a mis en évidence l'importance de chaque phase anhydre du mélange initial dans la contribution au développement des performances du système T1 à jeune âge comme à long terme. Le bilan cinétique nous a permis de suivre l'évolution des phases pour ensuite évaluer la contribution de chacune au développement de la structure au cours de l'hydratation :

- Comme montré par plusieurs études antérieures^{38,41,193}, la réactivité initiale importante des phases aluminates du CAC en présence de sulfate de calcium issu de l'anhydrite permet dans un premier temps de précipiter massivement les phases hydrates sulfoaluminates ; l'Ettringite et les AFm.

- La dissolution des phases silicates du ciment Portland déclenche la précipitation des hydrates aluminosilicates à partir de 12h d'hydratation.
- L'Ettringite joue un rôle crucial au maintien de la précipitation des AFm, de la Stratlingite et des C-A-S-H. Lorsque les phases aluminates de départ sont totalement consommées, l'Ettringite se décompose pour alimenter le système en aluminium, sulfate et eau.

En effet, les analyses réalisées sur le système ternaire à jeune âge, par microcalorimétrie et ultrasons, ont révélé le rôle majeur de l'Ettringite et des AFm, notamment pendant les premières heures qui suivent le gâchage. La précipitation rapide de ces phases génère un flux de chaleur important et assure le déclenchement instantané de la prise. Grâce à ces propriétés volumiques particulières, l'Ettringite permet également de compenser le retrait initial. Les mesures de la résistance à la compression et à la flexion ont également dévoilé sa contribution aux performances mécaniques pendant les premières heures d'hydratation.

La microcalorimétrie ainsi que le suivi de la prise par ultrasons ont montré également l'impact de début de précipitation des phases hydrates aluminosilicates sur la matrice cimentaire à jeune âge. En effet, c'est leur début de précipitation qui entraîne la prise et le ralentissement de la cinétique réactionnelle (flux de chaleur d'hydratation de plus en plus faible). Ces phases continuent à se former lentement pendant les 28j d'hydratation assurant la montée progressive de la résistance à la compression et la flexion et la stabilité dimensionnelle du système à long terme, car contrairement à l'Ettringite, leur formation est irréversible. Il faut noter que les pourcentages très faibles d'aluminium dans le TAH ($\approx 2\%$ d'Al), tels qu'observés aux échéances longues de 14 et 28 jours, n'ont aucun impact significatif sur le processus d'hydratation et les performances mécaniques.

V. Bilan de l'étude du système ternaire

A travers cette étude du système ternaire simple CAC-OPC-anhydrite, nous avons voulu expliquer les propriétés macroscopiques et les performances mécaniques traditionnellement mesurées dans le domaine des mortiers, par l'évolution de la structure et de cinétique du système au cours de l'hydratation. Les mesures de flux de chaleur, durcissement, variations dimensionnelles et résistance à la compression et flexion sont normalisées et réalisées en routine. Au contraire, suivre l'évolution de la cinétique d'hydratation du mélange à partir des très jeunes âges a nécessité la mise au point d'un protocole très rigoureux.

L'essentiel de l'étude cinétique reposant sur des mesures RMN, nous avons établi de manière très précise la signature spectrale de chacune des phases anhydres du mélange et nous nous sommes assuré de la bonne homogénéité de celui-ci. Le suivi de l'évolution du système pendant son hydratation

ne se faisant pas in-situ, nous avons ainsi développé un protocole de stoppage de l'hydratation, efficace et reproductible, qui a permis l'étude par RMN sur des échantillons hydratés de quelques heures (2, 4 et 12h) à plusieurs jours. Grâce à ce protocole rigoureux, nous nous sommes assuré d'étudier en ex-situ des échantillons stables, représentatifs de l'échéance choisie.

Ensuite, l'utilisation de la DRX a permis d'identifier les phases cristallines présentes dans le système sur l'ensemble de la période d'hydratation (0-28 jours) : CA, CA₂, C₃S, C₂S, anhydrite, Ettringite, AFm, Stratlingite, C-A-S-H et gypse. D'autre part, le recours à l'analyse par microsonde a permis de visualiser la distribution des phases anhydres résiduelles et des hydrates à la surface d'un échantillon hydraté 14 jours. Cependant, en raison de la complexité du système étudié, il est difficile d'identifier de manière précise les phases hydratées. Il est crucial de souligner que cette méthode offre des données sur les concentrations en éléments chimiques tels que l'aluminium, le silicium ou le sulfate, plutôt que des informations exactes sur la nature des phases.

Des différences ont été observées entre les résultats obtenus par les deux méthodes. Cette divergence s'explique par le fait que la DRX est une méthode d'analyse volumique, tandis que l'EPMA est une méthode de caractérisation de surface. Donc, afin d'obtenir une analyse plus complète, permettant simultanément d'investiguer les phases cristallines et amorphes dans l'ensemble du volume des échantillons, nous avons eu recours à la RMN du ²⁷Al et du ²⁹Si.

L'ensemble des phases présentes dans le système, à l'exception de l'anhydrite et du gypse, comporte de l'aluminium et/ou du silicium et ont donc pu être observées par RMN ²⁷Al et ²⁹Si. La confrontation des spectres obtenus par différentes techniques de RMN haute résolution (CP-MAS, MQ-MAS) a permis d'assigner l'ensemble des pics observés aux phases présentes. Ensuite, grâce là encore à un protocole rigoureux d'acquisition, de traitement et de simulation des spectres, il était possible de quantifier l'aluminium et/ou le silicium attribué à chaque phase au cours du temps.

Grâce à toutes ces analyses, nous avons pu montrer le rôle des différentes phases sur les propriétés macroscopiques au cours du temps. Ainsi, nous avons mis en évidence le rôle majeur des phases aluminates pour la prise et le développement des performances mécaniques à jeune âge. En effet, immédiatement après le gâchage, CA, CA₂ et l'anhydrite se dissolvent et une importante quantité d'Ettringite et d'AFm précipite. Ces réactions entraînent un important dégagement de chaleur et sont responsables d'une rigidification rapide du matériau. La précipitation d'Ettringite et des AFm permet surtout de limiter le retrait initial, et de conférer très rapidement au système des résistances mécaniques. D'un point de vue pratique, ces réactions très rapides impliquent que le système n'offre pas de temps ouvert, pendant lequel il est possible de manier la pâte.

Parallèlement, les phases silicates se dissolvent plus lentement, n'entraînant la précipitation de phases hydrates silicatées en faible quantité qu'à partir de 12h. De plus, étant donnée la forte concentration du système en aluminium, les phases silicatées formées intègrent toutes de l'aluminium : Stratlingite et C-A-S-H où l'aluminium se substitue partiellement au silicium. Ces précipitations entraînent elles-aussi un dégagement de chaleur et assurent la cohésion des particules entre elles. Les observations microscopiques ont mis en évidence le rôle crucial des C-A-S-H qui couvrent à la fois les surfaces des phases anhydres résiduelles et des phases hydrates et remplissent ainsi l'espace interstitiel. Ce phénomène est à l'origine de l'amélioration progressive des performances mécaniques.

Enfin, notre étude montre l'importance de l'Ettringite dans l'évolution du système. En plus de son rôle structurant dans les premières heures, elle devient particulièrement importante après 24h. En effet, la grosse majorité des aluminates du CAC se sont alors dissous, de même que l'anhydrite, l'Ettringite commence alors à se décomposer, assurant au système un nouvel « approvisionnement » en aluminium, sulfates et eau. En quelque sorte, il s'agit du rôle indirect du CAC qui a permis la formation importante d'Ettringite au début.

Chapitre IV. Etude de l'impact des adjuvants sur le mélange ternaire de liants

La formulation des mortiers à grande échelle est un processus complexe qui nécessite une connaissance approfondie des interactions entre les différents éléments. Parmi ces éléments, les adjuvants jouent un rôle crucial en permettant de contrôler divers aspects du mortier, tels que le temps de prise, la cinétique d'hydratation et les performances mécaniques du système. L'utilisation d'adjuvants offre ainsi la possibilité de personnaliser les caractéristiques finales du produit pour des applications spécifiques.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'examiner, dans le mélange ternaire de liants, l'impact de trois modificateurs de prise différents couramment employés : le carbonate de lithium, le citrate trisodique et le bicarbonate de sodium.

Dans un premier temps, l'effet de l'ajout de chaque adjuvant sur le système ternaire sera étudié individuellement. Ensuite, dans l'objectif de se rapprocher de la composition réelle d'un mortier industriel, nous allons étudier l'effet de la présence simultanée de deux puis de trois modificateurs de prise. Cette approche permettra d'évaluer les effets des adjuvants et leurs interactions potentielles, en analysant leur impact sur le début de l'hydratation et sur le système durci.

L'analyse de ces trois modificateurs au sein du mélange ternaire vise à approfondir la compréhension de leurs interactions mutuelles et de leur impact sur les caractéristiques finales du mortier. La connaissance de ces mécanismes est importante pour l'amélioration de la composition des mortiers et pour les adapter à des objectifs spécifiques.

Le Tableau 22 regroupe la composition du système de référence et des systèmes avec modificateurs de prise :

	wt. %	T1	T1-Li	T1-Cit	T1-Bic	T1-Li-Cit	T1-Li-Cit -Bic
OPC	53	x	x	x	x	x	x
CAC	32	x	x	x	x	x	x
Anhydrite	15	x	x	x	x	x	x
Carbonate de lithium	0,33		x			x	x
Citrate trisodique	0,50			x		x	x
Bicarbonate de sodium	0,66				x		x

Tableau 22 : Composition des systèmes examinés en fonction des liants hydrauliques et des modificateurs de prise.

Nous allons utiliser la même approche analytique employée dans le cas d'étude du système ternaire T1. L'influence des modificateurs de prise sur les réactions d'hydratation et la nature des phases formées seront d'abord étudiées qualitativement par DRX. Ensuite, les microstructures des systèmes hydratés seront comparées à celle du système T1 à l'échéance de 14 jours. Les environnements locaux

de l'aluminium et de silicium ainsi que la nature des phases hydrates formées en présence des modificateurs seront également examinés par RMN solide du ^{27}Al et du ^{29}Si à différentes échéances. En s'appuyant sur la démarche mise en œuvre dans le système T1, les cinétiques de consommation de l'aluminium et du silicium dans les phases anhydres et leurs précipitations dans les hydrates en fonction de l'adjuvant présent et du temps d'hydratation (entre 2h et 28j) seront suivies grâce à la simulation des spectres RMN MAS. Pour toutes ces études ex-situ sur le système ternaire avec adjuvants, les réactions d'hydratation seront stoppées en utilisant le même protocole que pour le système T1 et les échantillons analysés dans les mêmes conditions décrites précédemment (cf. chapitre III §I). Dans ce chapitre, une sélection des diffractogrammes et des spectres RMN de ^{27}Al et ^{29}Si obtenus sera présentée et l'ensemble des diffractogrammes et des spectres RMN enregistrés à toutes les échéances d'hydratation sont disponibles en annexe (cf. Annexe).

Dans la suite, les mesures in-situ de l'évolution des flux de chaleur d'hydratation et des temps de prise en fonction de chaque adjuvant seront présentées et systématiquement comparées par rapport au système T1.

Enfin, les variations dimensionnelles ainsi que les résistances mécaniques en flexion et en compression seront mesurées sur des éprouvettes (40 mm x 40 mm x 160 mm) préparées par mélange des liants et de sable normalisé dans les proportions de (25% / 75%) en présence des modificateurs de prise.

I. Effet du carbonate de lithium

Dans les formulations cimentaires, le carbonate de lithium est très souvent utilisé comme accélérateur de prise⁶⁷. Nous proposons ici d'évaluer l'effet de cet adjuvant sur la structure et la cinétique dès le gâchage du système ternaire de liants et jusqu'aux 28 jours d'hydratation.

Le carbonate de lithium, Li_2CO_3 , a été ajouté au mélange anhydre sous forme de poudre à hauteur de 0,33 wt.% par rapport à la masse du mélange, soit une concentration de $4,46 \cdot 10^{-2}$ mol/kg de liants.

I.1 Etude de l'impact de carbonate de lithium sur les phases hydratées

I.1.1 Etude par diffraction des rayons X

Les Figures ci-dessous montrent les diffractogrammes des échantillons hydratés 2 heures et 28 jours des deux systèmes. L'observation des différences peut débiter dès deux heures d'hydratation. Initialement, on note une présence plus importante d'Ettringite mise en évidence par l'intensité significative de son pic de diffraction à 9° . La signature de formation des phases de type AFm ($10^\circ - 11^\circ$)

est également visible dès 2h d'hydratation, contrairement au cas du système T1. On notera un décalage du pic des AFm vers 11° qui semble traduire la formation d'AFm plus ou moins carbonatée à temps court induite par la présence de carbonate de lithium. Parallèlement, on observe une diminution de l'intensité relative du pic de l'anhydrite par rapport à celle des phases anhydres (CA et CA₂).

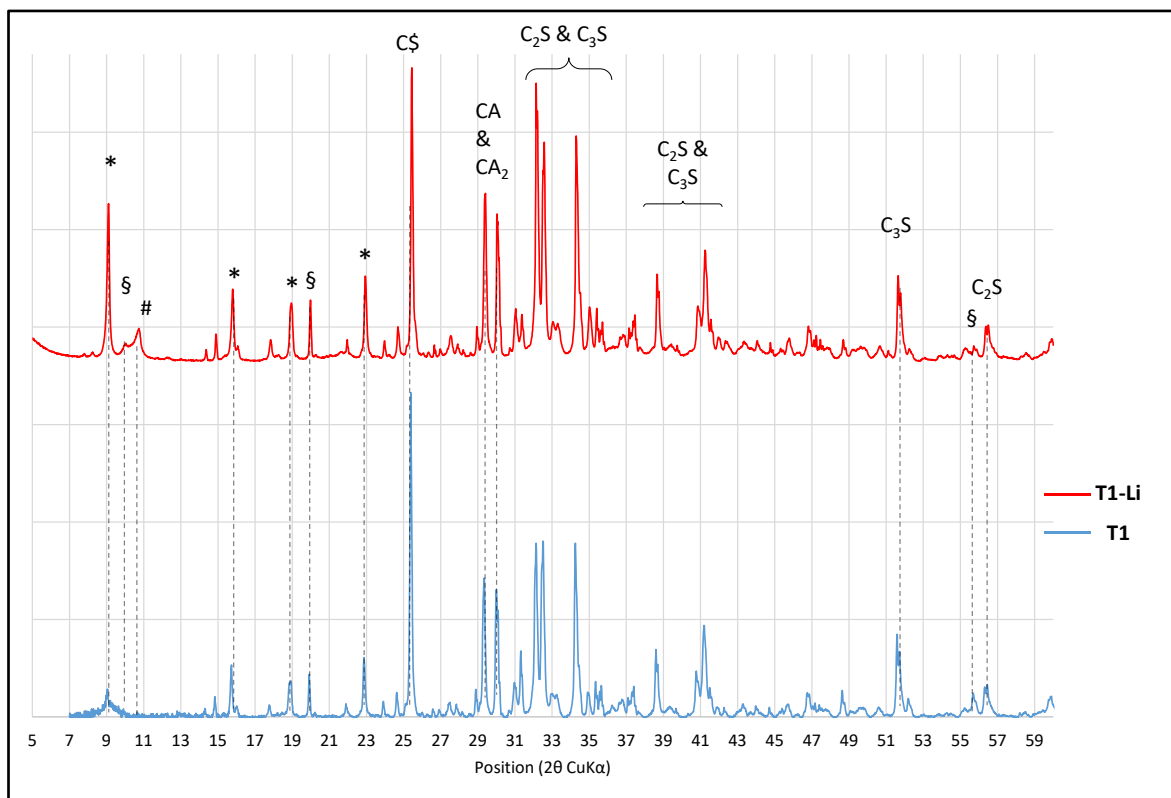


Figure 104 : Analyse par DRX des échantillons T1 et T1-Li hydratés deux heures, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (*: Ettringite, §: AFm-1, #: AFm-2, C\$: anhydrite, CA: aluminates de calcium, CA₂: dialuminates de calcium, C₂S: belite, C₃S: alite)

A l'échéance de 28 jours (cf. Figure 105), on distingue deux pics associés aux phases AFm sulfatés et carbonatés, contrairement au système T1 où on n'observe qu'un élargissement très peu résolu. L'intensité relative du pic de l'Ettringite par rapport aux AFm est également plus forte. On note aussi la présence des signatures des phases aluminates anhydres (CA et CA₂) ainsi qu'un pic de faible intensité situé à 25° associé à un résidu d'anhydrite. Enfin, le pic caractéristique de la Stratlingite à 7° et les signaux larges situés à [17° - 23°] et [36° - 40°] attribués aux C-A-S-H sont relativement moins intenses.

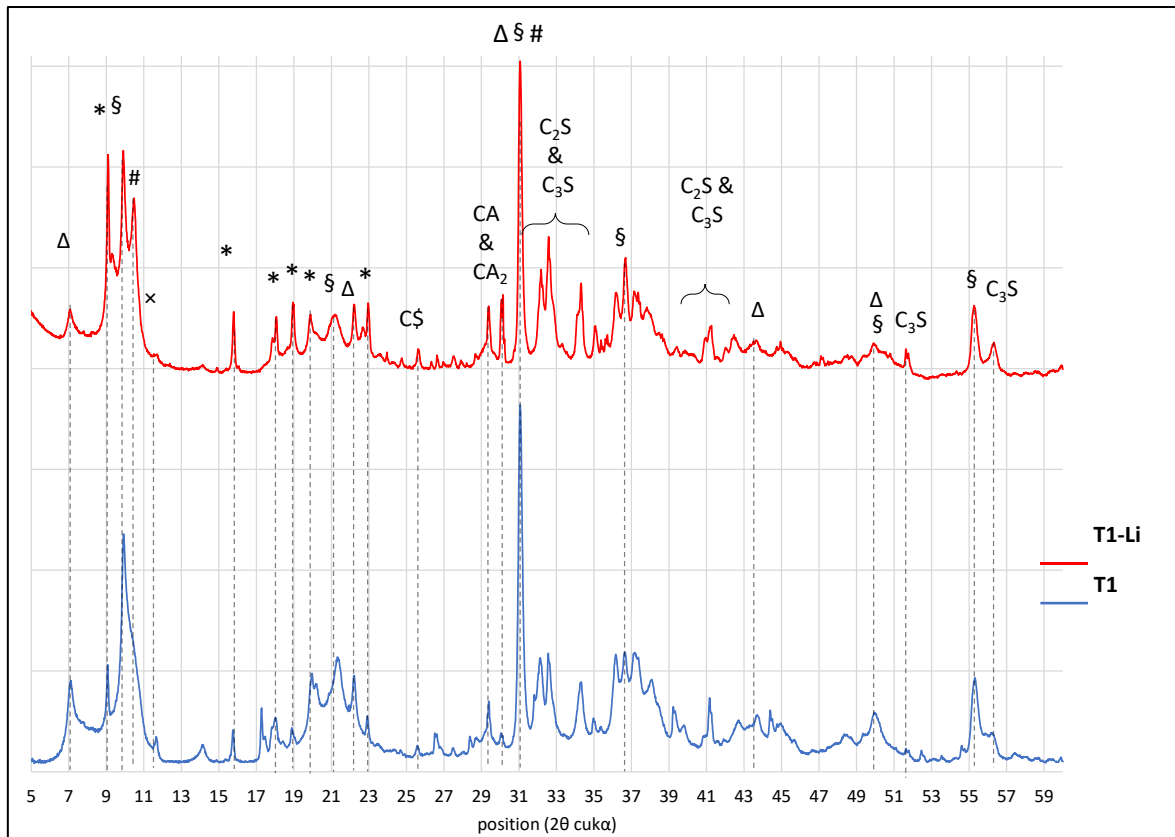


Figure 105 : Analyse par DRX des échantillons T1 et T1-Li hydratés 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm-1, #: AFm-2, x: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA₂: dialuminat de calcium, C₂S: belite, C₃S: alite)

I.1.2 Etude Microscopique

Les images des surfaces de fractures (cf. Figure 106) des échantillons hydratés 14 jours sans, et avec ajout de carbonate de lithium (grossissement $\times 20.000$) sont présentées sur la Figure 106. Ces images montrent des structures inhomogènes assez similaires avec un enchevêtrement de cristaux de phases hydrates ayant des morphologies plaquettaires typiques des phases d'AFm et Stratlingite. Pour les deux échantillons, on observe également les germes d'hydrates de plus petite taille qui couvrent les plaquettes. Celles-ci semblent être de plus grande taille dans l'échantillon contenant le carbonate de lithium, conduisant à un remplissage moins important de l'espace et une porosité apparente plus importante.

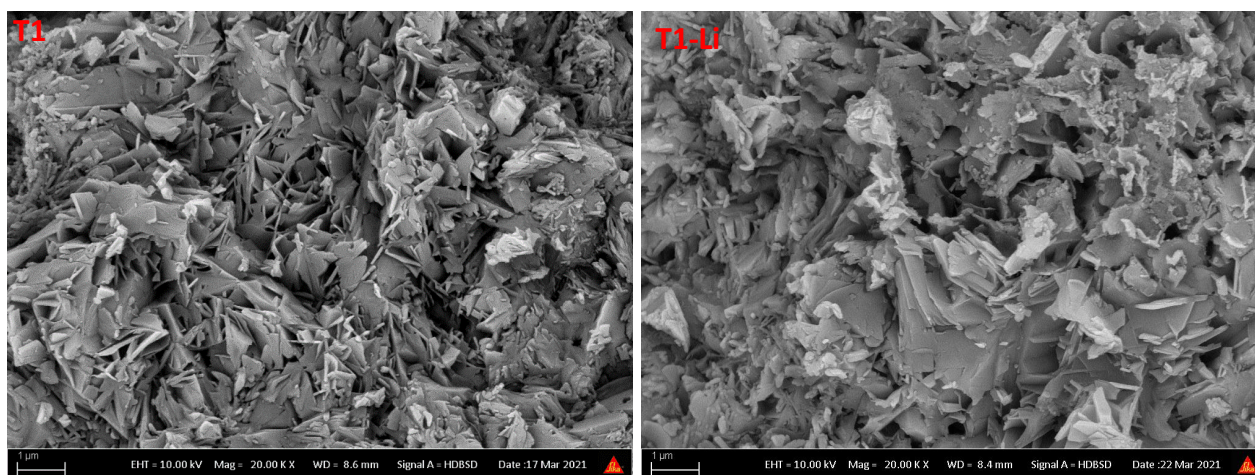


Figure 106 : Image MEB des surfaces de fracture des échantillons T1 et T1-Li hydratés 14 jours

I.1.3 Etude par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si

Les figures 107 et 108 ci-dessous montrent les spectres RMN MAS ^{27}Al et ^{29}Si obtenus pour les échantillons sans et avec carbonate de lithium hydratés 2h, 24h, 3 et 28 jours.

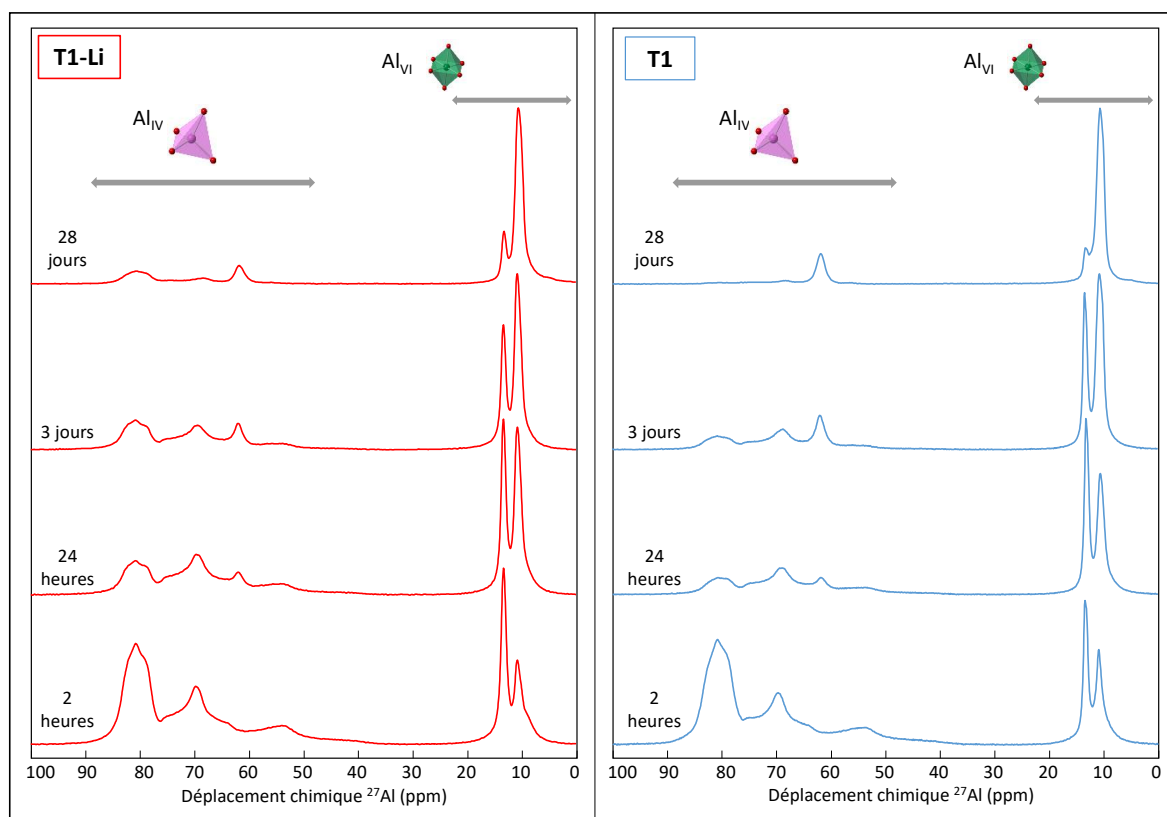


Figure 107 : Spectres MAS RMN du ^{27}Al comparant l'évolution des systèmes T1 et T1-Li entre 2 heures et 28 jours d'hydratation

Les deux spectres des échantillons hydratés 2 heures avec et sans ajout de carbonate de lithium (cf. Figure 107) montrent les mêmes signaux des phases anhydres, CA et CA₂, dans la zone des aluminiums tétraédriques. Dans la zone des aluminiums octaédriques, le signal de l'Ettringite a la même forme et

la même position dans les deux échantillons contrairement à celui des phases AFm où l'on observe un élargissement du signal au pied du pic de l'échantillon T1-Li. Cet élargissement pourrait être associé à la présence de plusieurs types d'AFm (sulfatée et carbonatée).

A 24h d'hydratation, nous observons pour les deux systèmes l'apparition du pic situé à 61,5 ppm associé à l'aluminium tétraédrique contenu dans la Stratlingite. Il faut noter que l'intensité relative des hydrates, notamment des AFm, par rapport aux signaux des phases anhydres n'est pas identique dans les deux systèmes à cette échéance. Entre 3 et 28 jours, nous observons également un signal correspondant aux résonances des phases aluminates de départ (CA et CA₂), contrairement au cas du système T₁. Cette observation indique une dissolution incomplète de ces phases en accord avec les résultats obtenus par DRX.

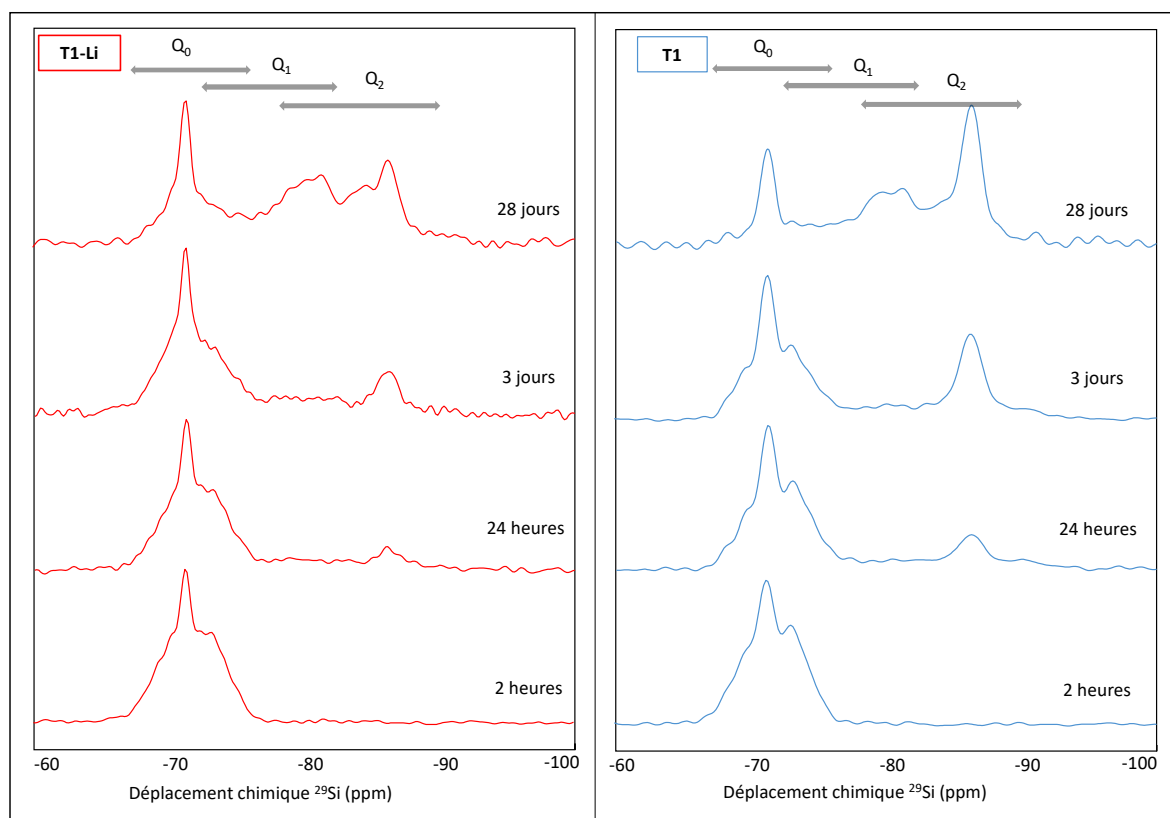


Figure 108 : Spectres MAS RMN du ²⁹Si comparant l'évolution des systèmes T1 et T1-Li entre 2 heures et 28 jours d'hydratation

Les spectres RMN MAS ²⁹Si des échantillons hydratés 2 heures des deux systèmes (cf. Figure 108) sont identiques. A cette échéance, la réactivité des phases silicates anhydres ne change pas par ajout de carbonate de lithium. A partir de 24 heures d'hydratation, des signaux de phases silicates hydratées apparaissent entre -80 et -90 ppm dans les deux échantillons, cependant, leur intensité relative est plus faible dans l'échantillon T1-Li.

Entre 3 et 28 jours, l'intensité des raies associées aux phases anhydres (C₂S et C₃S) est plus importante, témoignant d'une dissolution plus faible par rapport au système T1 et parallèlement, le signal associé à la Stratlingite est de moindre intensité.

Pour pouvoir comparer quantitativement la cinétique d'hydratation du système T1-Li par rapport au système de référence, nous avons déconvolué tous les spectres RMN MAS ²⁷Al et ²⁹Si des échantillons hydratés entre 2 heures et 28 jours. Dans nos simulations, nous n'avons pas pu distinguer les signaux associés à différents types d'AFm (sulfaté ou carbonaté) par manque de résolution spectrale et nous avons considéré une contribution unique pour l'ensemble des phases AFm.

I.2 Etude cinétique par RMN du ²⁷Al et du ²⁹Si de l'impact d'ajout de carbonate de lithium

La cinétique de consommation et de précipitation de l'aluminium et du silicium attribués aux phases anhydres et hydratées, entre 2 heures et 28 jours en présence du carbonate de lithium, obtenue à partir des simulations des spectres RMN quantitatifs de ²⁷Al et ²⁹Si, est représentée dans le Tableau 23 et comparée au système ternaire de référence.

échéance (h)		%Al dans les Phases (±2%)							%Si dans les Phases (±3%)			
		CA	CA ₂	Ettringite	AFm	Stratlingite	C-A-S-H	TAH	C ₂ S	C ₃ S	Stratlingite	C-A-S-H
0	T1	57,8	42,2	-	-	-	-	-	20,5	79,5	-	-
	T1-Li	57,8	42,2	-	-	-	-	-	20,5	79,5	-	-
2	T1	36,4	35,9	9,9	17,8	-	-	-	20,4	79,6	-	-
	T1-Li	34,4	40,7	12,6	12,3	-	-	-	21,8	78,3	-	-
4	T1	21,2	36,5	20,4	21,8	-	-	-	20,3	79,7	-	-
	T1-Li	25,4	34,6	16,9	15,3	4,1	3,7	-	21,9	72,3	1,5	4,4
12	T1	11,1	29,7	23,4	23,9	5,2	6,6	-	19,2	66,1	8,8	5,9
	T1-Li	15,6	33,7	19,9	19,7	5,5	5,6	-	20,6	69,0	3,6	6,8
24	T1	10,4	28,3	19,8	24,8	10,0	6,7	-	17,5	60,7	15,0	6,8
	T1-Li	15,8	29,9	14,8	22,8	9,3	7,7	-	20,3	64,0	6,9	8,8
72	T1	8,54	15,8	17,1	30,5	20,8	7,1	-	17,7	40,6	28,1	13,6
	T1-Li	15,5	30,6	15,0	23,1	9,2	6,7	-	17,4	52,1	13,2	17,4
240	T1	0,0	0,0	10,3	47,2	35,1	7,4	-	17,6	13,9	31,4	37,1
	T1-Li	16,5	10,9	14,2	39,1	12,9	6,4	-	17,4	37,1	12,9	32,6
336	T1	0,0	0,0	5,9	46,8	36,2	8,2	2,8	14,1	8,8	34,4	42,6
	T1-Li	7,9	6,6	10,8	46,1	23,1	4,2	1,2	14,7	19,9	20,4	45,0
672	T1	0,0	0,0	5,7	49,6	36,8	6,5	1,4	14,0	6,8	33,9	45,4
	T1-Li	11,9	2,9	8,3	48,8	21,4	4,5	2,1	15,0	19,6	21,0	44,4

Tableau 23 : Pourcentages d'aluminium et de silicium dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 28 jours pour les systèmes T1 et T1-Li^{24,189}

Les histogrammes de comparaison des compositions des deux systèmes T1 et T1-Li en aluminium et silicium (cf. Figure 109) révèlent des différences significatives qui peuvent être décrites en quatre étapes.

- Entre 0 et 24h :

En présence de carbonate de lithium, les réactions d'hydratation se déclenchent rapidement et nous observons plusieurs différences par rapport au système de référence :

- A l'échéance de 2h, la dissolution des phases aluminates anhydres s'accélère légèrement.
- L'Ettringite se forme immédiatement avec un pourcentage d'Al égale à 12,6%, ce qui représente une augmentation de 2,7% par rapport au système de référence. En revanche, la quantité d'aluminium impliquée dans la formation des AFm est significativement plus faible.
- Contrairement au système T1, la Stratlingite et les C-A-S-H commencent à précipiter à 4h comme mis en évidence par RMN du ^{27}Al et ^{29}Si . Bien que cette précipitation soit initiée précocement en présence de carbonate de lithium, les pourcentages restent moins importants par rapport au système de référence à 24h.
- A partir de 4h, la dissolution des phases aluminates anhydres ralentit en présence de carbonate de lithium. Cette décélération entraîne une diminution des pourcentages d'Al attribués à l'Ettringite et aux AFm formés à partir de 4h. Une diminution significative de l'Ettringite, comparée au système de référence, est observée à 24h.
- Entre 24h et 3j :

La présence de carbonate de lithium semble avoir un impact significatif sur la vitesse de dissolution des phases aluminates et silicates anhydres :

- La dissolution de CA et de C_3S ralentit progressivement.
- Cette décroissance se traduit par une diminution des pourcentages d'Al attribués à l'Ettringite et aux AFm, dont les valeurs deviennent inférieures à celles du système de référence après 3 jours d'hydratation.
- L'ajout de carbonate de lithium semble avoir un impact plus important sur la Stratlingite, dont les pourcentages d'aluminium et de silicium sont réduits de moitié par rapport au système T1 à l'échéance de 3 jours.
- Contrairement à la Stratlingite, les pourcentages d'Al et de Si attribués aux C-A-S-H dépassent la référence pendant cette étape de l'hydratation.

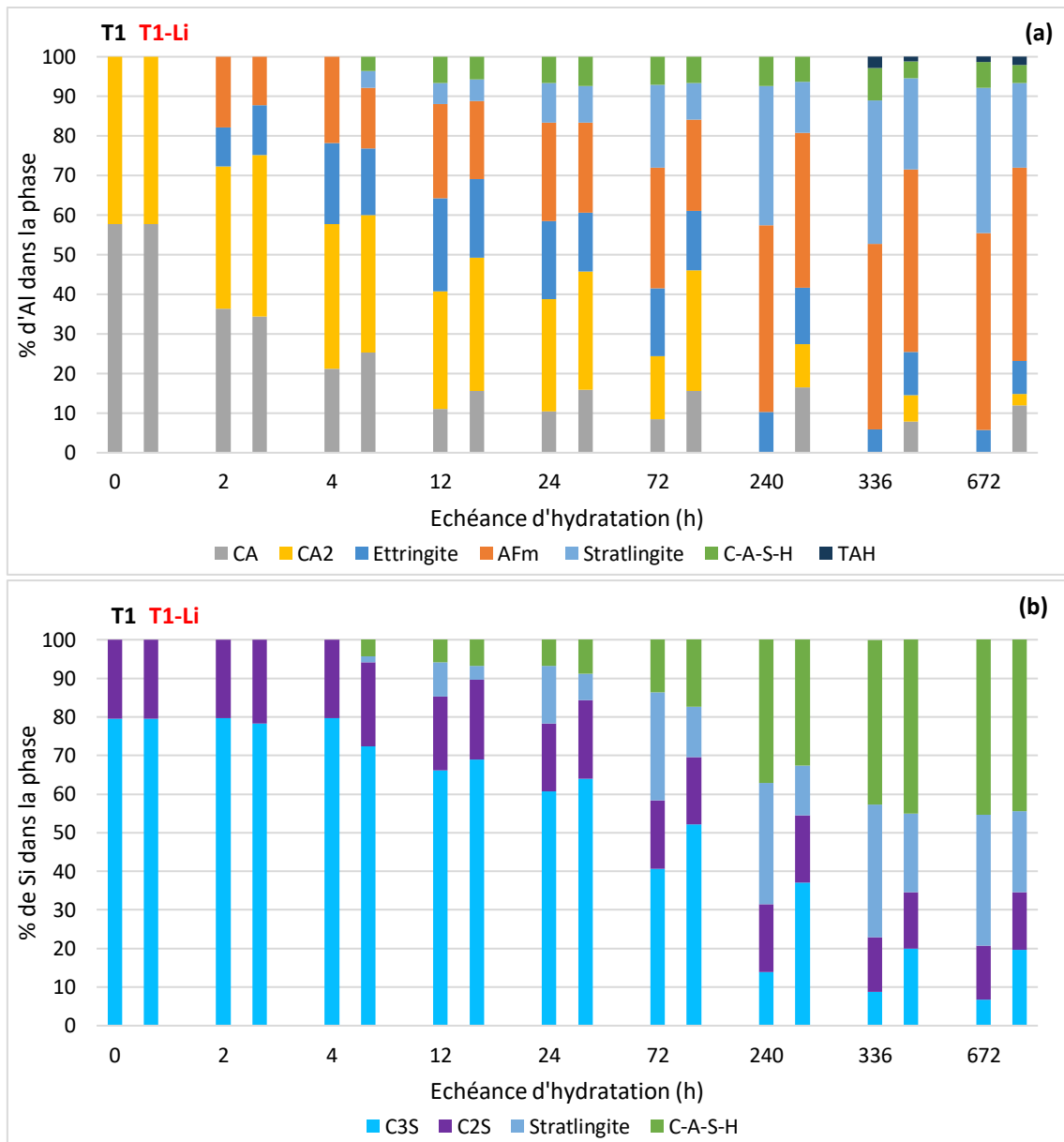


Figure 109 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 28 jours pour les systèmes T1 et T1 -Li

- Entre 3j et 10j :

La dissolution de CA₂ reprend contrairement à celle de CA, ce qui permet la précipitation de pourcentages importants d'Al attribués aux AFm et à la Stratlingite. Une précipitation importante des C-A-S-H est également constatée pendant cette étape de la réaction.

- Entre 10j et 28j :

Entre 10 et 28 jours, les différences entre les deux systèmes deviennent de plus en plus significatives :

- Contrairement au système T1, les phases aluminates anhydres ne sont pas totalement consommées à 28 jours, et on note un résidu de 11,9% de CA et de 2,9% de CA₂.

- La diminution de la dissolution des phases silicates implique une baisse importante de la quantité de Stratlingite. Cela peut être expliqué par la baisse de dissolution des aluminates anhydres dont dépend la précipitation de cette phase.
- Le pourcentage de C-A-S-H est plus important en présence de carbonate de lithium. Il faut souligner que la présence de ce dernier entraîne la précipitation de C-A-S-H ayant un pourcentage réduit en aluminium (4,2% à 14j) et plus important en silicium (45% à 14j) par rapport à la référence.
- Les pourcentages d'Ettringite sont plus importants dans le système T1-Li, notamment à 14 jours. Cette observation permet de supposer que l'ajout de carbonate de lithium limite ou ralentit la décomposition de cette dernière pour former davantage de phases AFm et de Stratlingite.

Ces résultats sont cohérents avec l'analyse par DRX qui a montré pour le système T1-Li ; un résidu de phases aluminates anhydres ainsi qu'un signal relativement important de l'Ettringite persistant à 28 jours d'hydratation.

I.3 Etude de l'impact du carbonate de lithium sur la macrostructure

I.3.1 Les effets sur le système à jeune âge (2h-3jours)

Afin d'évaluer les conséquences de présence de carbonate de lithium sur l'hydratation pendant les premiers jours, nous avons comparé le flux de chaleur d'hydratation du système T1-Li à celui obtenu pour le système de référence. La Figure 110 montre l'effet d'ajout de 0,33 wt.% de carbonate de lithium au mélange ternaire de liant sur le flux de chaleur d'hydratation dégagé.

La courbe de flux de chaleur obtenue pour le système de référence montre un premier maximum suite au gâchage. Ce dégagement initial de chaleur est dû au début de dissolution des anhydres^{59,192}, notamment aluminates, mais il est influencé par la chaleur introduite par le mélange externe¹⁹¹. Il est suivi d'une période de faible activité thermique. Ensuite, un deuxième pic de chaleur est observé indiquant le début de dissolution des phases silicates et l'accélération de précipitation des hydrates. Ce pic atteint son maximum à 10 heures d'hydratation puis commence à diminuer.

La deuxième courbe de chaleur d'hydratation du système ternaire avec ajout de carbonate de lithium (en rouge) montre que le premier pic de chaleur résultant du gâchage est plus intense et s'étend sur une période plus longue que celle du T1. Cette observation est en accord avec la formation accélérée de l'Ettringite au moment du gâchage. De plus, après l'ajout de carbonate de lithium, les C-A-S-H et la

Stratlingite commencent à précipiter à partir de 4h, alors que pour le système de référence, leur formation est associée au pic intense observé à 12h (courbe bleue).

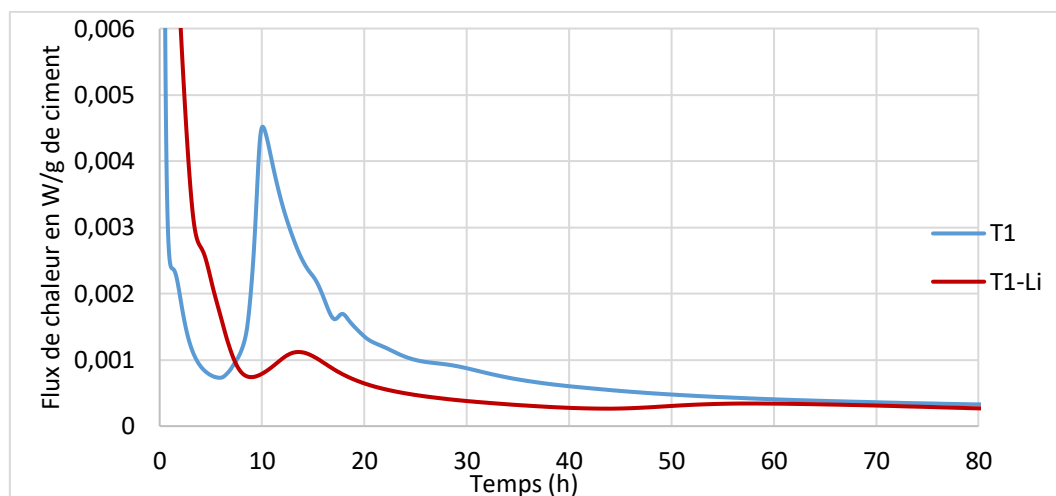


Figure 110 : Impact d'ajout de carbonate de lithium au système ternaire de liants sur le flux de chaleur produit par le mélange en cours d'hydratation

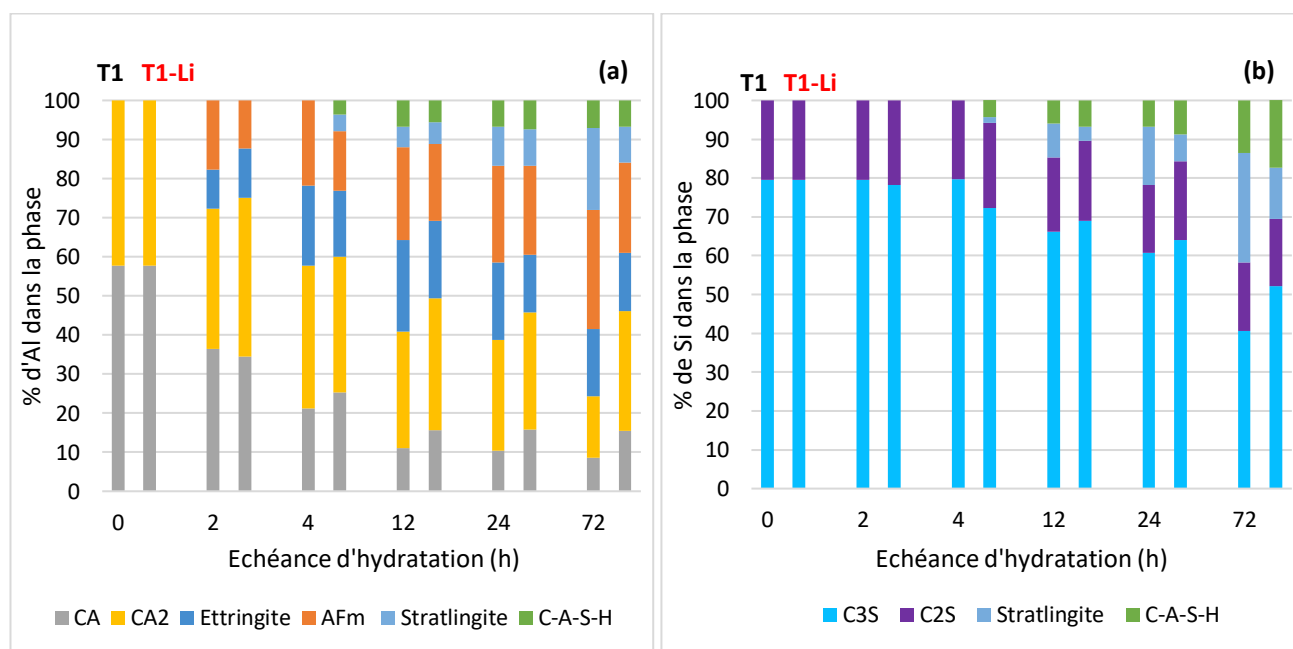


Figure 111 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN pendant les 72 premières heures d'hydratation pour les systèmes T1 et T1-Li

Les études de Cau Dit-Coumes⁵⁹ et al. indiquent qu'à cette étape de la réaction, la plupart des ions lithium sont incorporés dans les hydrates précipités, notamment les phases lamellaires, ce qui entraîne le dégagement d'un deuxième flux de chaleur.

On observe également que la période de faible activité thermique ou décélération⁵⁹ est réduite ainsi que le maximum du flux de chaleur (le ¼ du flux de chaleur du système de référence). Pendant cette dernière étape, la dissolution et la précipitation des hydrates continuent, mais avec une cinétique plus lente, en raison de la réduction de dissolution des phases anhydres.

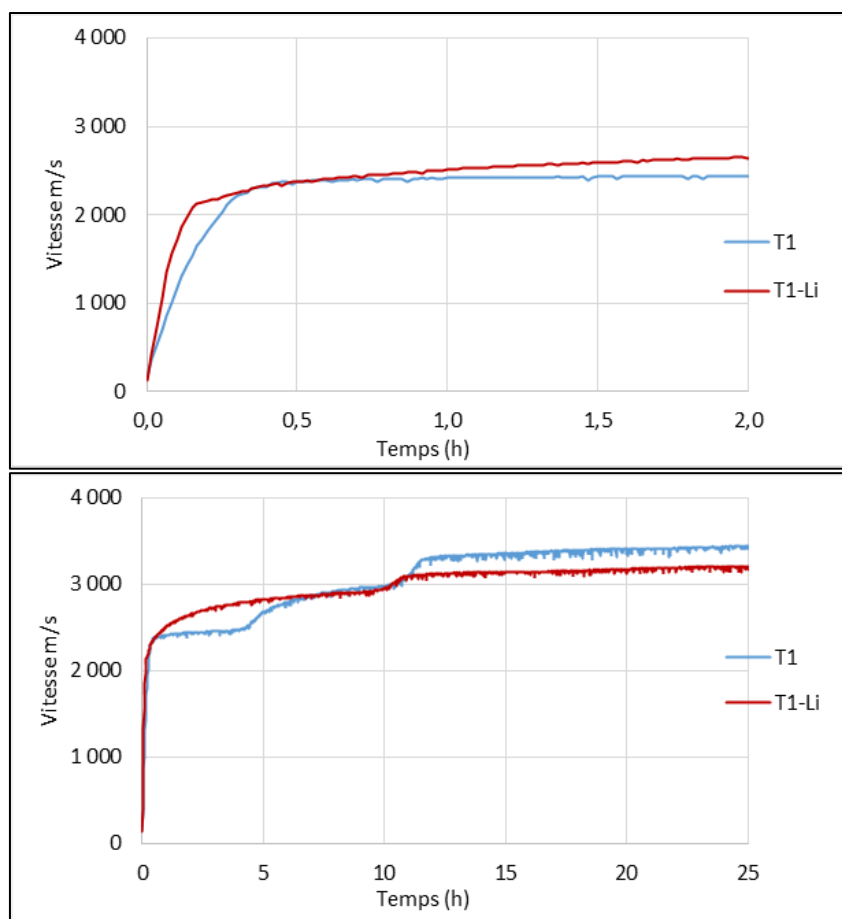


Figure 112 : Impact d'ajout de carbonate de lithium au système ternaire de liants sur l'évolution de la vitesse longitudinale pendant les premières heures d'hydratation

Comme précédemment expliqué, l'ajout de carbonate de lithium au mélange de liants induit des réactions plus rapides durant les premières heures qui suivent le gâchage, de sorte que les différentes étapes ne peuvent plus être distinguées par calorimétrie. Des expériences complémentaires ont ainsi été réalisées pour étudier davantage le comportement du système durant le début d'hydratation.

La Figure 112 montre l'évolution de la vitesse de propagation de l'onde sonore (en m/s) en fonction de l'avancement de l'hydratation dans les systèmes T1 et T1-Li. On observe pour les deux systèmes une montée très rapide de la vitesse de propagation de l'onde pour atteindre un premier plateau de début de prise. Le système de référence commence à prendre à partir de 15 minutes après le gâchage, alors que le système T1-Li atteint le premier plateau de début de prise plus tôt (7 minutes).

Contrairement au système de référence où l'on observe deux plateaux (6h et 11h), un seul deuxième plateau est observé après l'ajout de carbonate de lithium. En effet, comme observé précédemment par microcalorimétrie, la réactivité initiale du système T1-Li est plus importante et s'étend sur une période plus longue que celle du T1.

Cette observation met en évidence l'accélération initiale des réactions d'hydratation. Le deuxième plateau observé peut être associé au deuxième pic de chaleur du système T1-Li, et expliqué par la précipitation des hydrates aluminosilicates.

Ces observations ainsi que la rigidification très rapide du système T1-Li sont en accord avec l'effet accélérant du carbonate de lithium au cours des premières heures de l'hydratation, ce qui est également en accord avec les recherches antérieures menées sur des systèmes alumineux et sulfo-alumineux^{59,67,197}.

I.3.2 Les effets sur le système durci (2h-28jours)

La Figure 113 compare les variations dimensionnelles du système de référence à celles du système T1-Li pendant les 28 jours d'hydratation. En parallèle, la Figure 114 regroupe les histogrammes de composition des systèmes T1 et T1-Li.

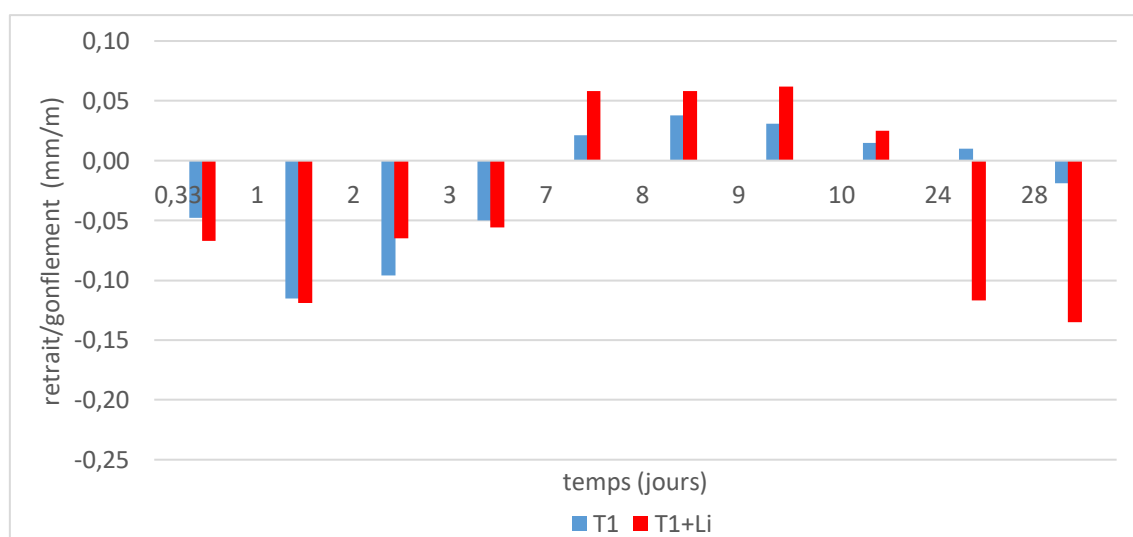


Figure 113 : Variations dimensionnelles en mm/m dans les systèmes T1 et T1-Li en fonction du temps d'hydratation

Les deux systèmes montrent une évolution parallèle des variations dimensionnelles. L'ajout de carbonate de lithium ne semble pas perturber les variations dimensionnelles du système, notamment pendant les premières échéances d'hydratation. Toutefois, entre 14 et 28 jours, la réaction d'hydratation ralentit, et on observe un deuxième retrait endogène (auto-dessiccation). A 14 et à 28 jours, ce retrait est plus important en présence de carbonate de lithium.

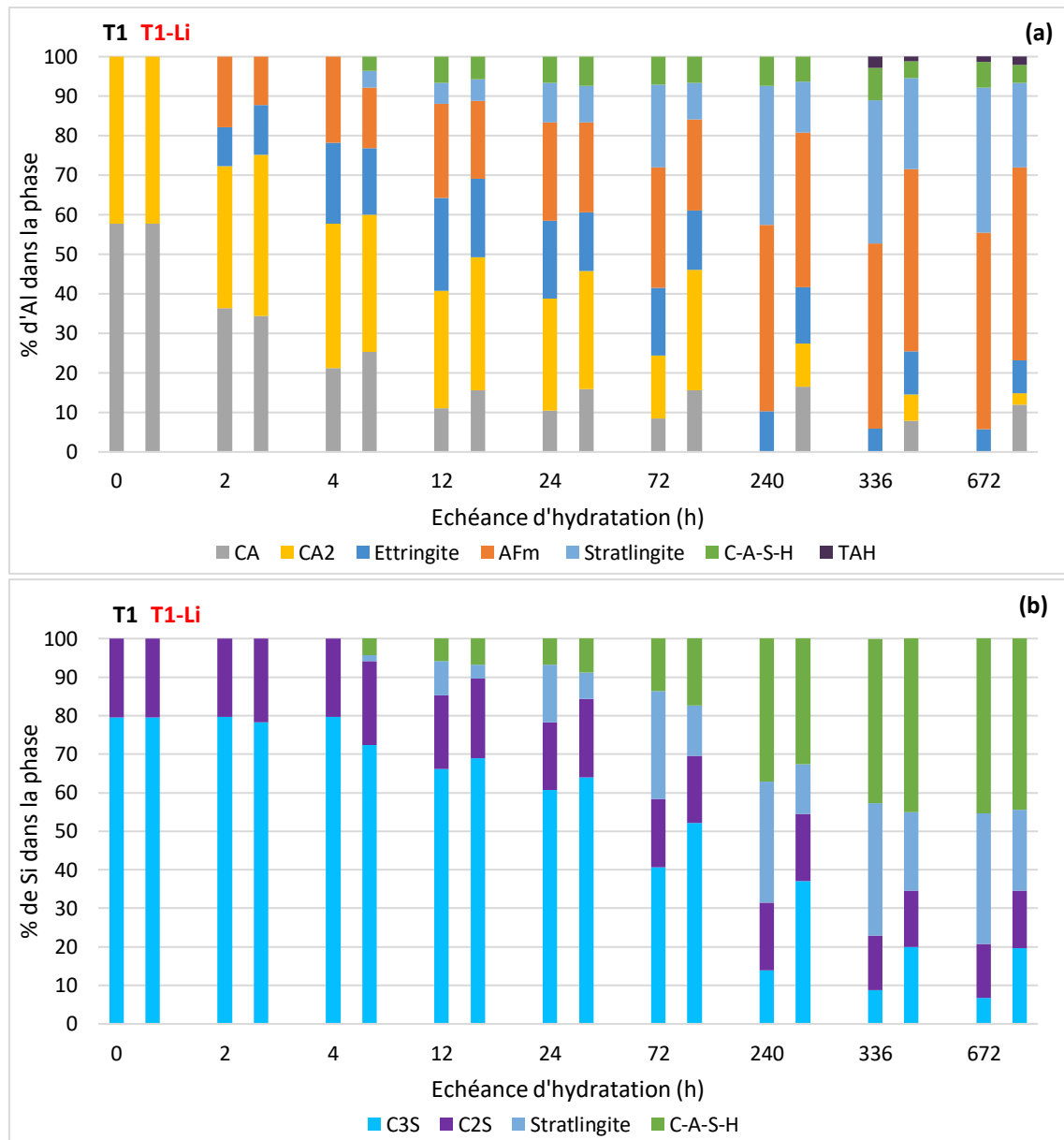


Figure 114 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 28 jours pour les systèmes T1 et T1 -Li

En plus de son impact sur les variations dimensionnelles, l'ajout de carbonate de lithium a également des conséquences sur la résistance mécanique du système durci.

La Figure 115 montre le développement de la résistance à la flexion dans le mortier normalisé au sein des deux systèmes étudiés. A l'échéance de deux heures, la résistance à la flexion du système T1-Li (1,86 MPa) est légèrement supérieure à celle du système de référence (1,21 MPa). Ensuite, durant les premières 24 heures, la résistance augmente significativement pour les deux systèmes puis commence à se stabiliser à partir de 10 jours. A l'exception de l'échéance de deux heures, les valeurs de résistance à la flexion du système T1-Li sont inférieures à celles du système de référence.

La Figure 116 compare les évolutions du module de compression des systèmes T_1 et $T_1\text{-Li}$:

- A l'échéance de 2h, la résistance à la compression monte à 4,26 MPa, soit quasiment le double de la résistance du système de référence (2,47 MPa).
- Entre deux heures et sept jours, les performances des deux systèmes augmentent parallèlement, néanmoins, les valeurs de résistance du système de référence restent légèrement supérieures à celles du $T_1\text{-Li}$.
- Entre 14 et 28 jours, une différence de presque 5 MPa entre les deux systèmes est observée.

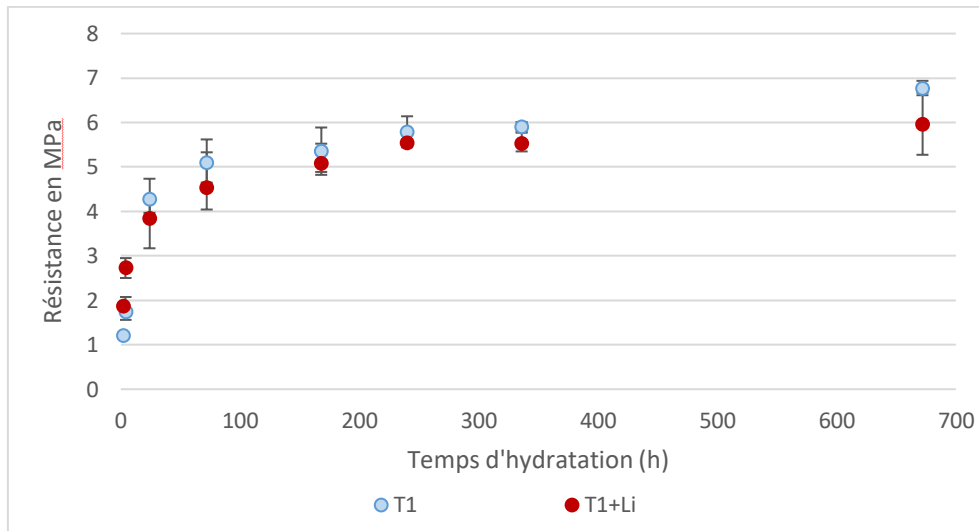


Figure 115 : Module de flexion des systèmes T_1 et $T_1\text{-Li}$ avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

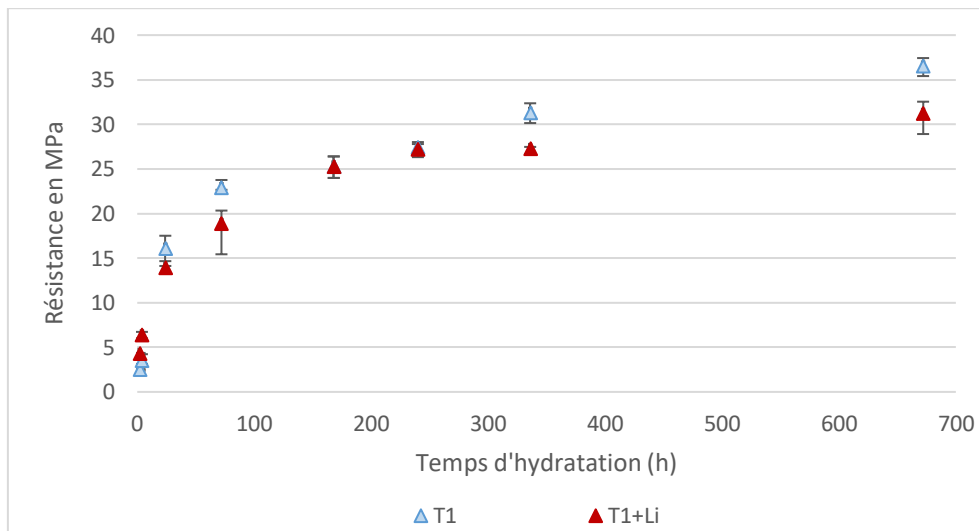


Figure 116 : Module de compression des systèmes T_1 et $T_1\text{-Li}$ avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

Les changements des performances mécaniques dès les premières heures et jusqu'à 28 jours en présence de carbonate de lithium peuvent être associés aux modifications de la composition du système (cf. Figure 114) de la manière suivante :

- Dès le gâchage, la présence de carbonate de lithium favorise la précipitation d'une quantité plus importante d'Ettringite (phase hydrate assurant la prise et le développement des performances mécaniques à jeune âge) ainsi que la précipitation dès 4h de faibles quantités de Stratlingite et des C-A-S-H. Cette accélération permet au système avec modificateur d'atteindre des valeurs de résistance à la flexion et à la compression deux fois plus importantes à jeune âge.
- Au-delà de 24h d'hydratation, les performances mécaniques du système durci sont habituellement maintenues grâce aux phases hydrates aluminosilicates : C-A-S-H et Stratlingite. La précipitation de cette dernière est ralentie en présence de carbonate de lithium. Bien que les quantités des C-A-S-H soient proches à 28 jours, le pourcentage de Stratlingite diminue significativement par rapport au système T1, en conséquence, la résistance à la mécanique obtenue à 28 jours est plus faible (31,18 MPa).

Cette observation semble suggérer une forte contribution de la Stratlingite au développement des propriétés mécaniques du système.

I.4 Bilan d'étude de l'impact du carbonate de lithium

En présence ou non de carbonate de lithium dans le système ternaire, les mêmes phases hydratées précipitent. Cependant, les observations microscopiques ont montré une densité apparente du système T1-Li plus faible que celle du T1 en raison de la taille plus importante des plaquettes. Cette observation s'aligne avec les études précédentes de Zhou et al.¹⁹⁷ des effets du carbonate de lithium sur la structure des phases hydratées formées.

L'étude cinétique a montré plusieurs différences par rapport à la référence dès les premières heures. Une accélération de précipitation de l'Ettringite est observée à 2h, suivie d'une précipitation de faibles quantités d'hydrates aluminosilicates à 4h donnant lieu à une amélioration des performances mécaniques à jeune âge, ainsi qu'une compensation du retrait initial grâce au volume occupé par cette phase.

Cependant, cette réactivité initiale très importante semble être défavorable à l'hydratation aux longues échéances, conduisant à des performances mécaniques plus faibles à long terme. En effet, la

formation d'une plus faible quantité de Stratlingite, semble entraîner une baisse significative des performances mécaniques du système à 28j.

Cette étude confirme l'impact de l'Ettringite sur la rigidification de la matrice cimentaire à un stade précoce, ainsi que celui des hydrates aluminosilicates sur l'amélioration et le maintien des performances mécaniques du système à 28 jours.

II. Etude de l'impact des modificateurs sur l'hydratation du système ternaire sur la réactivité initiale

La formulation des mortiers nécessite le plus souvent l'ajout simultané de deux ou plusieurs adjuvants pour ajuster les caractéristiques du produit en termes de rhéologie, maniabilité et temps de prise. Dans le cadre de cette étude, on se propose d'examiner les impacts chimiques, cinétiques et structuraux de la présence séparée puis simultanée des adjuvants : le carbonate de lithium (préalablement examiné), le citrate trisodique (conventionnellement utilisé comme un retardateur de prise réduisant la demande en eau) et le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) (activateur alcalin). Les adjuvants seront ajoutés au mélange ternaire T1 sous forme de poudre dans les mêmes pourcentages d'ajouts individuels étudiés précédemment (cf. Tableau 22). La méthodologie employée précédemment pour étudier l'impact d'ajout de carbonate de lithium sur le système ternaire sera utilisée pour étudier l'ensemble des systèmes avec adjuvants.

Le citrate trisodique ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) est couramment utilisé dans les formulations cimentaires comme retardateur de prise. Il est intégré aux formulations afin d'ajuster le pH tout en retardant la prise du matériau, offrant ainsi une meilleure maniabilité et adhérence du matériau sur les surfaces. Par ailleurs, il joue un rôle stabilisant, empêchant la dégradation des composants au fil du temps, et peut également réduire le retrait dans le mortier pendant le durcissement, minimisant ainsi les microfissures^{198,199}. Dans le cadre de cette étude, 0,50 wt.% de citrate trisodique (soit une concentration de $1,93 \cdot 10^{-2}$ mol/kg de liants) sera ajouté au mélange ternaire T1.

D'autre part, le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) figure parmi les activateurs alcalins les plus employés dans la formulation des liants⁷⁵. Dans le cadre de cette étude, 0,66 wt.% de bicarbonate de sodium (soit $7,85 \cdot 10^{-2}$ mol/kg de liants) sera ajouté au mélange ternaire de liants T1. Cette addition a été sélectionnée pour examiner de près les impacts potentiels de l'activateur alcalin sur l'hydratation du mélange ternaire. L'objectif est d'analyser de manière approfondie son influence sur la cinétique d'hydratation ainsi que les propriétés mécaniques du matériau résultant.

Par ailleurs, pour se rapprocher davantage de la composition réelle d'un mortier industriel, nous allons étudier deux systèmes dans lesquels une combinaison de deux (carbonate de lithium et citrate trisodique), puis trois adjuvants mentionnés précédemment, seront introduits. Cette approche vise à reproduire, dans des conditions plus proches de la réalité, les interactions complexes qui peuvent survenir dans un produit industriel. Notre objectif est de comprendre si le comportement observé dans ces systèmes est principalement influencé par l'un des adjuvants spécifiques ou s'il résulte d'un effet synergique résultant de l'interaction simultanée des deux ou trois modificateurs de prise. En comprenant comment ces adjuvants interagissent dans un contexte plus réaliste, nous cherchons à affiner notre compréhension des mécanismes de l'hydratation du mortier, ce qui pourrait avoir des implications significatives pour l'optimisation des formulations industrielles.

II.1 Les impacts chimiques et structuraux

II.1.1 Etude par diffraction des rayons X

La Figure 117 présente les diffractogrammes des échantillons hydratés 2 heures du système de référence et des systèmes contenant les adjuvants ajoutés séparément ou en combinaison.

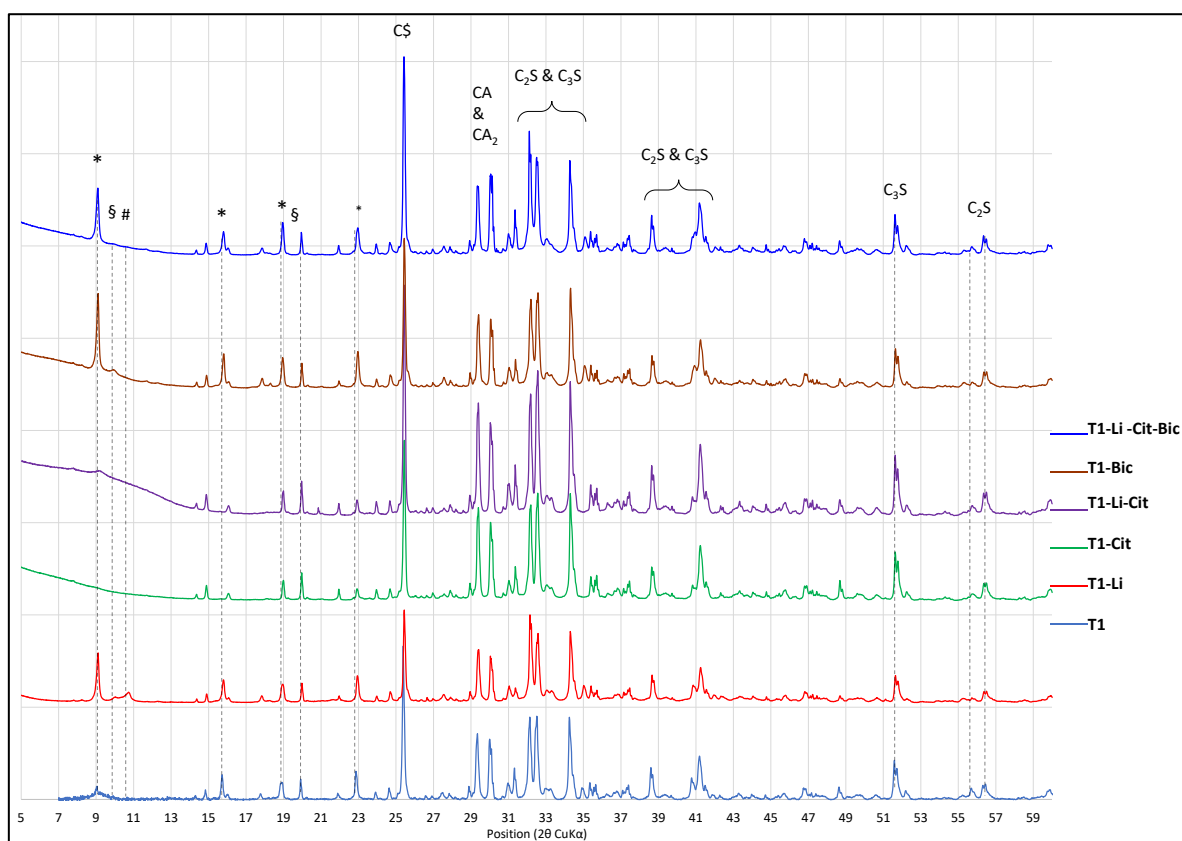


Figure 117 : Analyse par DRX des échantillons T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés deux heures, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (*: Ettringite, #: AFm-2, C\$: anhydrite, CA: aluminates de calcium, CA₂: dialuminates de calcium, C₂S: belite, C₃S: alite)

L'ajout de citrate trisodique modifie significativement la cinétique réactionnelle à l'échéance de 2h, où aucune signature des phases hydrates sulfoaluminates n'est observée. Alors que la présence de bicarbonate de sodium donne un diffractogramme plus proche de celui de la référence. Dans les deux cas, une faible quantité d'Ettringite est présente (pics à $9^\circ - 10^\circ$), néanmoins, son signal est relativement plus faible en présence de bicarbonate de sodium.

Les diffractogrammes des systèmes T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic se rapprochent de ceux du système T1-Li. Nous observons les signaux des phases anhydres : l'anhydrite, CA, CA_2 , C_2S et C_3S , ainsi qu'un signal intense de l'Ettringite ($9^\circ - 10^\circ$) et un signal de plus faible intensité des phases AFm ($10^\circ - 11^\circ$).

Toutefois, les diffractogrammes mettent en évidence des variations des intensités relatives de l'Ettringite et des AFm par rapport aux phases anhydres, suggérant une influence des adjuvants sur l'hydratation dès les premières heures suivant le gâchage.

II.1.2 Etude par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si

Les mêmes échantillons ont été également analysés par RMN d'aluminium et du silicium. La Figure 118 montre les spectres RMN ^{27}Al obtenus pour les échantillons hydratés 2 heures de systèmes de référence et avec adjuvants.

Les spectres obtenus témoignent la présence des mêmes phases hydratées dans tous les systèmes : Ettringite et AFm. Cependant, des différences sont observables sur les spectres dès les premières heures d'hydratation.

Le système T1-Cit présente un signal d'Ettringite similaire à celui du système de référence. Néanmoins, le signal associé aux AFm est relativement plus faible (élargissement au pied du pic de l'Ettringite) témoignant d'un début de formation de ces derniers en très faible quantité par rapport au système de référence.

Le spectre du système avec bicarbonate de sodium montre les mêmes signaux des phases anhydres dans la zone d'aluminium tétraédrique et des hydrates sulfoaluminates (Ettringite et AFm) dans la zone d'aluminium octaédrique que le système de référence.

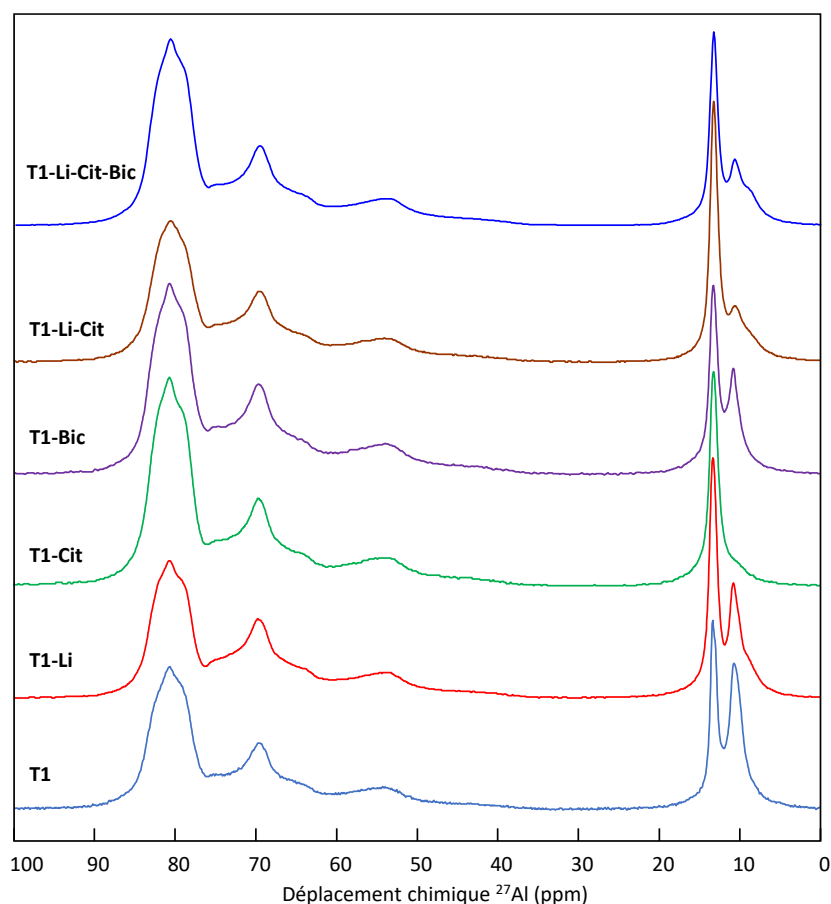


Figure 118 : Spectres MAS RMN du ^{27}Al comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés deux heures

En revanche, les spectres des trois échantillons contenant le carbonate de lithium, ajouté seul, ensuite en combinaison avec le citrate trisodique, puis avec les deux adjuvants ajoutés simultanément, présentent tous une accentuation du signal de l'Ettringite et une diminution relative du signal des AFm, avec l'apparition d'un épaulement remarquable sur le pic des AFm, ce qui indique la présence de plusieurs types de ces derniers (Monosulfoaluminates, monocarboaluminates...) dont les signaux ne sont pas complètement résolus sur les spectres.

Ces observations suggèrent que le carbonate de lithium influence la composition du système dès les premières heures d'hydratation. En effet, il favorise la précipitation d'Ettringite au détriment des AFm, et il semble également être à l'origine de la précipitation de plusieurs types d'AFm.

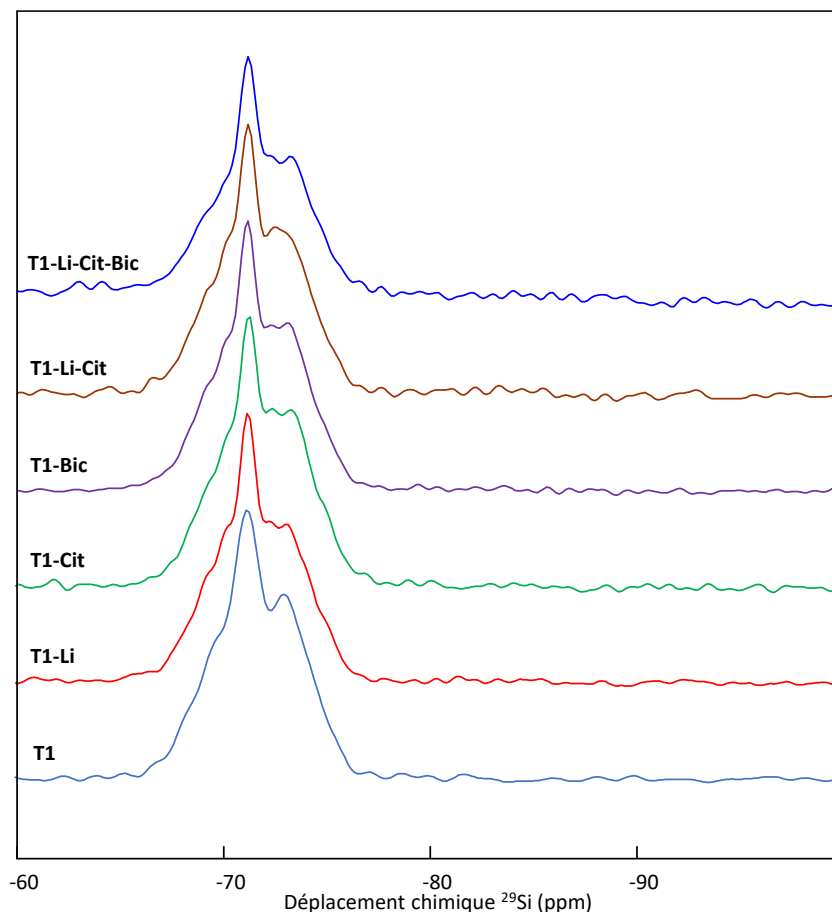


Figure 119 : Spectres MAS RMN du ^{29}Si comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés deux heures

L'analyse RMN ^{29}Si , illustrée par la Figure 119, révèle des similarités dans la composition des différents systèmes aux premières heures d'hydratation. En effet, les spectres présentent à cette échéance uniquement les signaux attribués aux phases silicates anhydres (C_2S et C_3S) du ciment Portland.

D'autre part, l'analyse par RMN du ^{27}Al du système de référence et de ceux contenant du carbonate de lithium seul ou en combinaison avec d'autres adjuvants hydratés 12h (cf. Figure 120) révèle la présence des mêmes hydrates dans les deux zones d'aluminium : octaédrique et tétraédrique. Cependant, les intensités relatives des signaux des phases hydratées par rapport aux anhydres présentent de légères variations. Tous les spectres des systèmes étudiés présentent des signaux plus ou moins intenses de l'Ettringite et des AFm dans la zone octaédrique. L'épaule sur le pic des AFm observé pour le système T1-Li à courte échéance semble moins marqué, en raison de l'élargissement des signaux. Cependant, cette contribution est également présente sur le spectre du système avec bicarbonate de sodium à l'échéance de 12h. Cet élargissement est attribué à un deuxième type d'AFm partiellement ou totalement carbonaté.

Dans la zone tétraédrique, les spectres du système de référence et de ceux contenant du carbonate de lithium présentent un signal de Stratlingite en plus des signatures des phases anhydres, alors que

dans le cas du bicarbonate de sodium et du citrate trisodique, la signature de la Stratlingite n'est pas observée sur les spectres ^{27}Al et ^{29}Si .

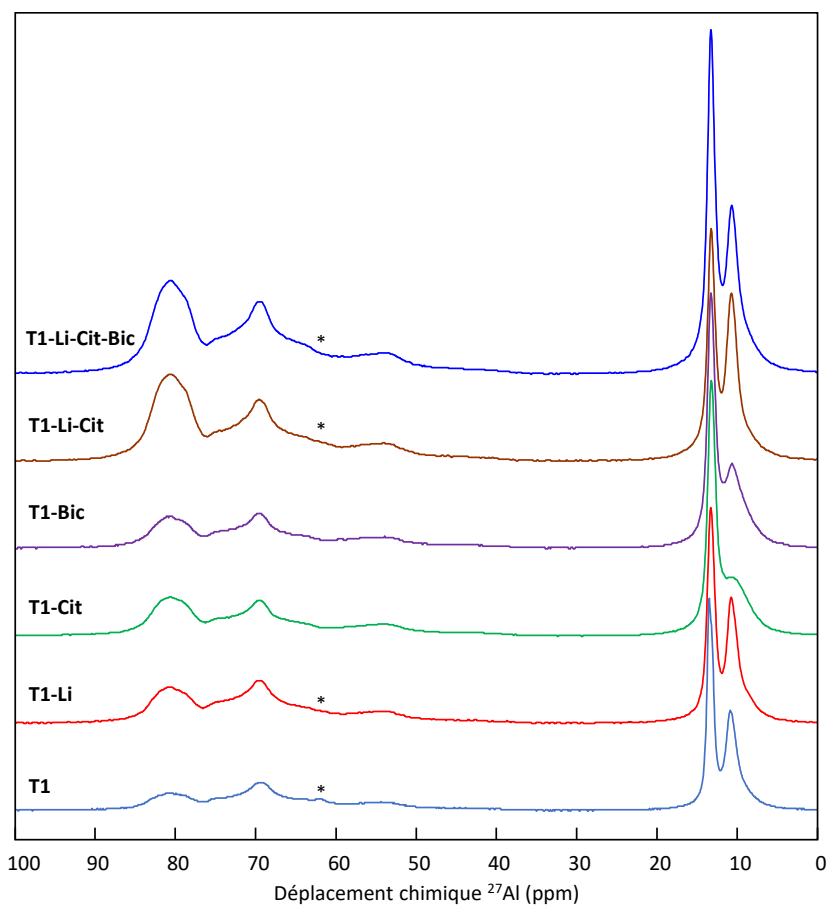


Figure 120 : Spectres MAS RMN du ^{27}Al comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 12 heures

D'autre part, le citrate trisodique ralentit la précipitation des AFm, un effet qui persiste jusqu'à 12 heures d'hydratation. De plus, aucune signature des phases hydratées n'est détectée dans la zone d'aluminium tétraédrique en présence de citrate trisodique ou de carbonate de sodium.

Ceci suggère que les deux derniers adjuvants retardent le début de la précipitation des hydrates aluminosilicates.

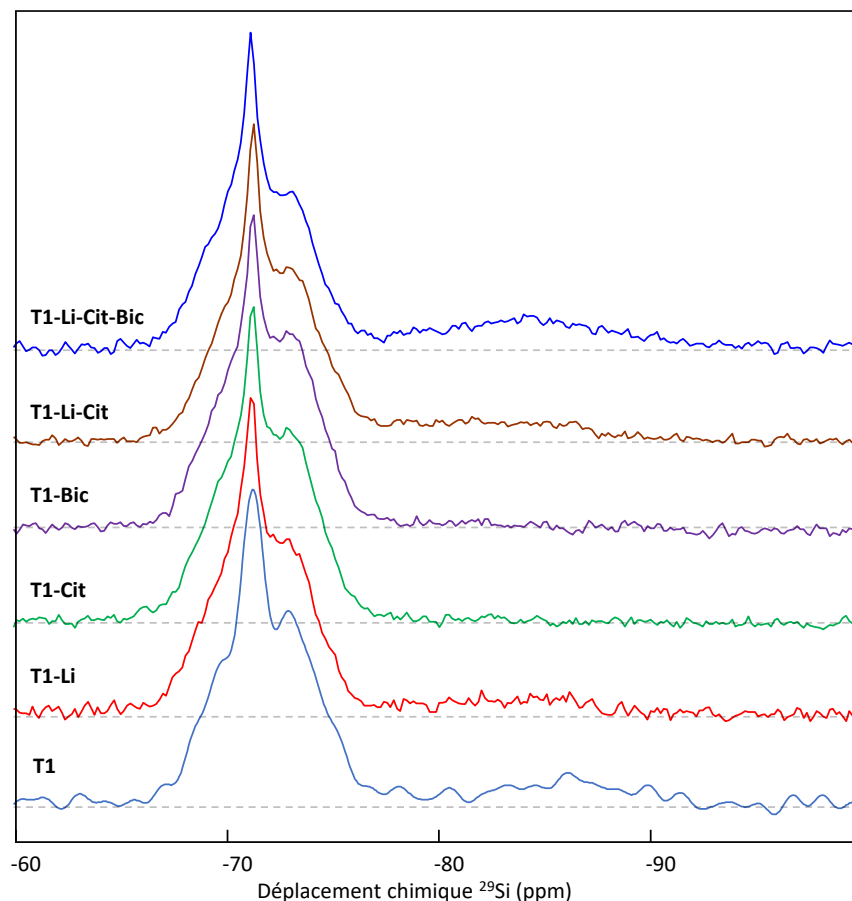


Figure 121 : Spectres MAS RMN du ^{29}Si comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 12 heures

Les spectres RMN ^{29}Si (cf. Figure 121) appuient les observations préalables et ne montrent des signaux de phases silicates hydratées (Stratlingite et C-A-S-H) que dans les systèmes de référence et ceux contenant du carbonate de lithium. L'ajout de citrate trisodique ou de bicarbonate de sodium semble ralentir significativement la réactivité des phases silicates anhydres, et ainsi la précipitation de la Stratlingite et des C-A-S-H n'a pas été mise en évidence à cette échéance.

II.2 Les impacts cinétiques

Afin d'approfondir l'analyse de l'influence de chaque modificateur sur la cinétique réactionnelle au cours de cette première phase de la réaction, une étude cinétique a été mise en place.

Le Tableau 24 regroupe les pourcentages d'aluminium et de silicium attribués aux phases anhydres et les hydratées obtenus par simulations des spectres RMN quantitatifs de ^{27}Al et ^{29}Si du système de référence et des systèmes avec modificateurs de prise^{24,102,103,151}.

échéance (h)		%Al dans les Phases ($\pm 2\%$)							%Si dans les Phases ($\pm 3\%$)			
		CA	CA ₂	Ettringite	AFm	Stratlingite	C-A-S-H	TAH	C ₂ S	C ₃ S	Stratlingite	C-A-S-H
0		57,8	42,2	-	-	-	-	-	20,5	79,5	-	-
2	T1	36,4	35,9	9,9	17,8	-	-	-	20,4	79,6	-	-
	T1-Li	34,4	40,7	12,6	12,3	-	-	-	21,8	78,3	-	-
	T1-Cit	46,4	39,2	12,2	2,2	-	-	-	20,8	79,2	-	-
	T1-Bic	41,2	40,2	9,6	9,0	-	-	-	20,9	79,1	-	-
	T1-Li-Cit	36,6	39,6	15,7	8,0	-	-	-	20,3	79,7	-	-
	T1-Li-Cit-Bic	43,0	38,0	10,4	8,6	-	-	-	21,1	78,9	-	-
4	T1	21,2	36,5	20,4	21,8	-	-	-	20,3	79,7	-	-
	T1-Li	25,4	34,6	16,9	15,3	4,1	3,7	-	21,9	72,3	1,5	4,4
	T1-Cit	39,3	40,1	14,9	5,7	-	-	-	20,7	77,5	-	1,8
	T1-Bic	34,2	39,7	14,7	11,4	-	-	-	20,8	79,2	-	-
	T1-Li-Cit	27,5	35,7	16,8	14,3	2,9	2,7	-	18,5	66,4	4,6	10,5
	T1-Li-Cit-Bic	33,0	36,0	20,2	7,1	1,9	1,8	-	19,8	76,5	0,8	2,8
12	T1	11,1	29,7	23,4	23,9	5,2	6,6	-	19,2	66,1	8,8	5,9
	T1-Li	15,6	33,7	19,9	19,7	5,5	5,6	-	20,6	69,0	3,6	6,8
	T1-Cit	18,3	35,3	29,1	17,4	-	-	-	20,3	77,7	-	2,0
	T1-Bic	14,0	32,8	27,9	23,7	-	1,5	-	20,2	73,4	-	6,5
	T1-Li-Cit	26,0	32,5	14,7	18,0	4,3	4,5	-	18,1	64,1	4,6	13,2
	T1-Li-Cit-Bic	22,6	34,1	20,7	15,9	2,7	4,0	-	18,9	63,1	6,1	11,9

Tableau 24 : Pourcentages d'aluminium et de silicium dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 12 heures pour les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic ^{24,189}

L'objectif de cette section est d'évaluer l'influence de trois adjuvants sur la cinétique d'hydratation d'un système ternaire pendant les 12 premières heures après le gâchage.

Les résultats obtenus (cf. Figure 122) montrent que les adjuvants modifient la cinétique de dissolution des phases anhydres et la précipitation des hydrates.

Le carbonate de lithium exerce une influence prononcée sur l'hydratation du système, se manifestant de différentes manières selon les adjuvants présents. En présence de ce dernier seul ou avec du citrate trisodique, une dissolution accélérée de l'aluminate de calcium (CA) est observée. Cependant, l'ajout du bicarbonate de sodium en plus de ces deux adjuvants entraîne un ralentissement de la cinétique de dissolution. Toutefois, dans tous les systèmes contenant le carbonate de lithium, une précipitation accrue d'Ettringite est remarquée dès les deux premières heures. Cette augmentation souligne l'effet accélérateur du carbonate de lithium.

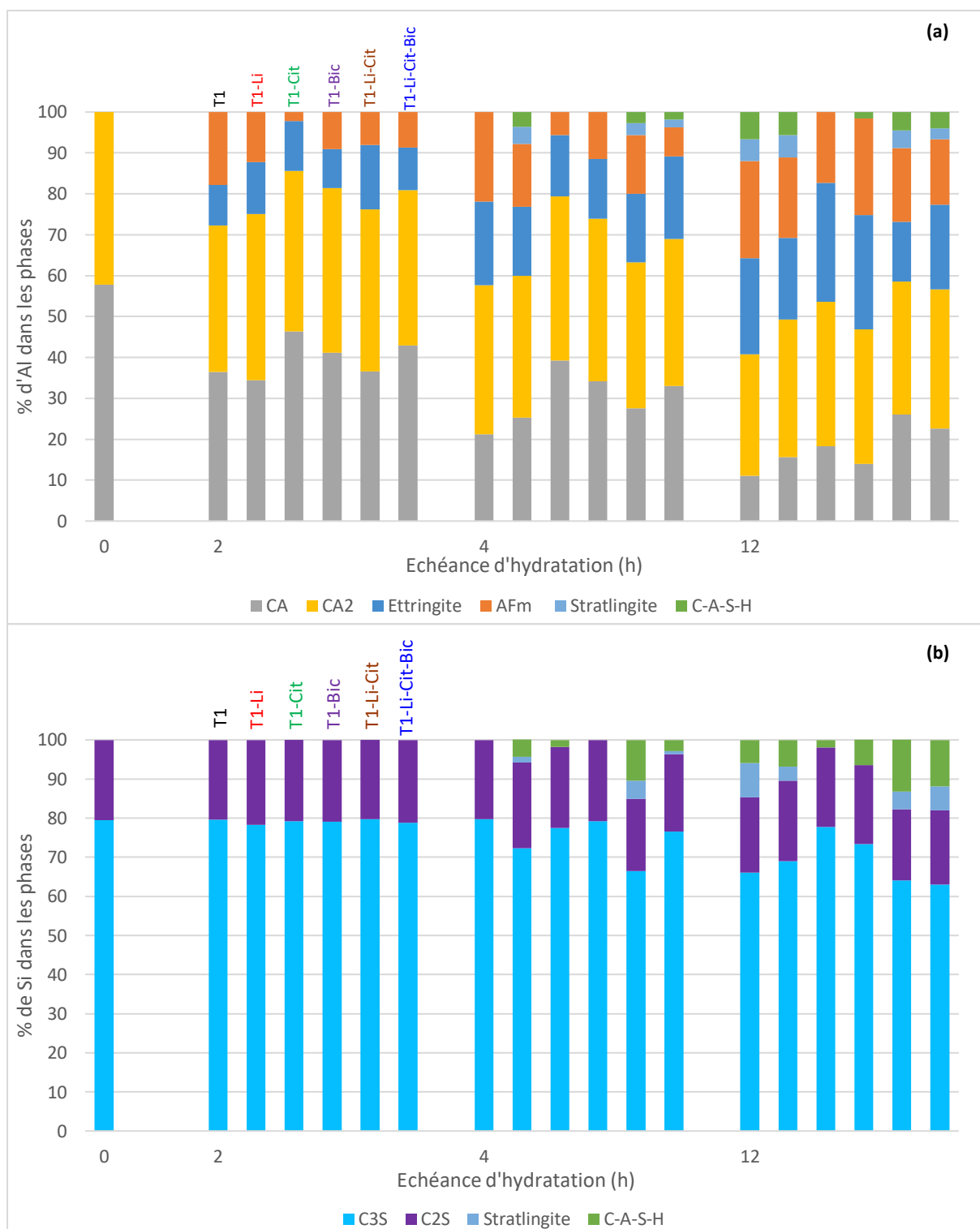


Figure 122 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 2 heures et 12 heures pour les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic

La quantité d'AFm formée est systématiquement inférieure à celle du système de référence dans tous les systèmes contenant du carbonate de lithium. En effet, la précipitation des AFm baisse en faveur de l'Ettringite en présence de cet adjuvant, particulièrement aux premiers stades de l'hydratation.

La présence de carbonate de lithium, seul ou associé aux autres adjuvants, stimule la dissolution des phases silicates anhydres, notamment le C_3S . Cette accélération se traduit par une précipitation plus précoce de la Stratlingite et des C-A-S-H dès 4 heures d'hydratation. Cependant, les quantités précipitées restent faibles.

Cependant, l'évolution des phases aluminates présente une cinétique différente après 4 heures. La dissolution de CA et CA_2 ralentit, ce qui entraîne une diminution de la quantité d'Ettringite et d'AFm formées à la fois à 4 heures et à 12 heures par rapport à la référence. Ce ralentissement affecte également la Stratlingite à 12 heures, avec des pourcentages inférieurs à la référence. En revanche, les C-A-S-H semblent peu affectés, avec des pourcentages légèrement supérieurs à la référence à 12 heures en présence de carbonate de lithium.

D'autre part, l'influence du citrate trisodique seul sur l'hydratation du système est différente. Cet adjuvant entraîne un ralentissement significatif de la précipitation des phases AFm entre 2 et 12 heures d'hydratation. La quantité d'AFm formée est considérablement réduite par rapport au système de référence. De plus, la précipitation de la Stratlingite est totalement inhibée, même après 12 heures d'hydratation. La formation de C-A-S-H débute à 4 heures, mais reste très limitée jusqu'à 12 heures.

L'ajout de bicarbonate de sodium semble ralentir la dissolution des phases aluminates aux stades initiaux (2 et 4 heures). Cette observation se traduit par une diminution des pourcentages des phases aluminates hydratées, en particulier les AFm. Cependant, la dissolution reprend à 12 heures, permettant la reprise de leur formation. Il est important de noter que le ralentissement de la dissolution des phases silicates persiste. La Stratlingite, dont la précipitation dépend de la disponibilité de l'aluminium et du silicium, ne précipite pas à ce stade de la réaction. La formation de C-A-S-H débute à 12 heures, mais leur signature est uniquement détectée par RMN du ^{29}Si . Cela suggère une absence ou une faible teneur en aluminium dans les C-A-S-H formés.

En conclusion, cette étude a permis de mettre en évidence l'influence significative des adjuvants sur la cinétique d'hydratation du système ternaire pendant les 12 premières heures après le gâchage. Le carbonate de lithium accélère la dissolution des phases anhydres, notamment le CA, et la précipitation d'Ettringite, tandis que le citrate trisodique et le bicarbonate de sodium ralentissent la précipitation des AFm et inhibent la formation de Stratlingite.

Ces changements cinétiques ont des implications importantes sur les premières performances mécaniques des systèmes examinés. Afin d'examiner ces impacts, des études complémentaires ont été menées.

II.3 Les impacts sur la macrostructure

II.3.1 Suivi du flux de chaleur d'hydratation

Les changements cinétiques observés au début de l'hydratation, suite à l'ajout d'adjuvants, modifient nécessairement la macrostructure du matériau à court terme. Cette étude vise à évaluer l'impact de ces adjuvants sur les propriétés macroscopiques en analysant la chaleur d'hydratation et en mesurant le temps de prise des différents systèmes.

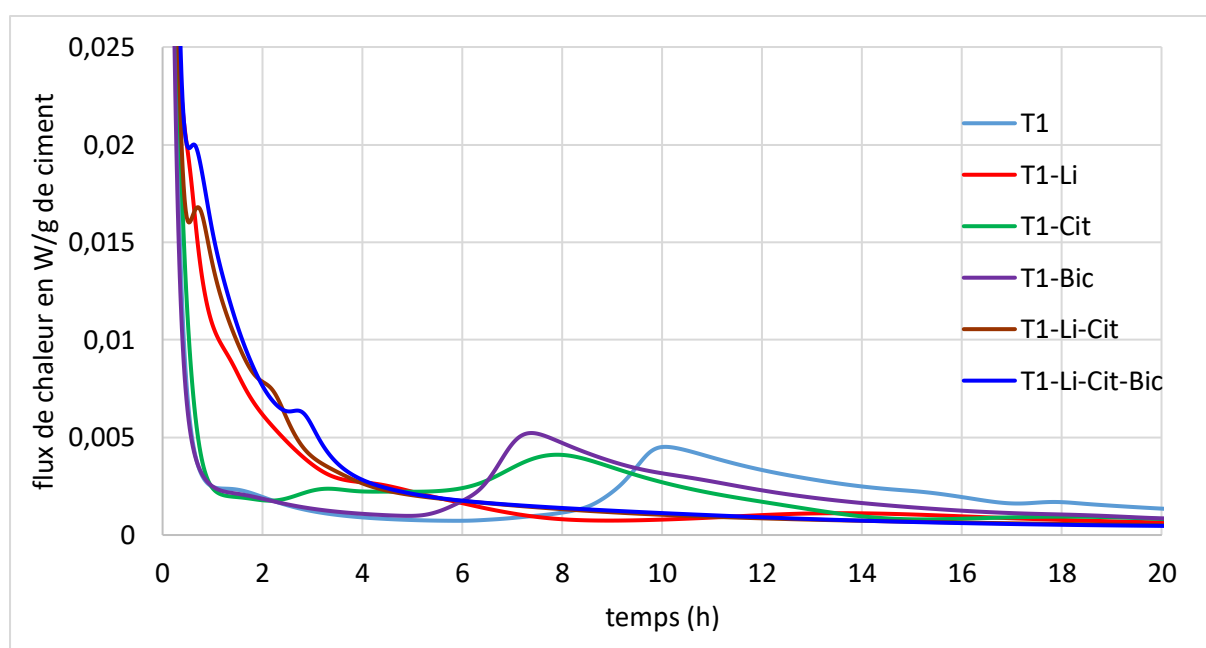


Figure 123 : Impact de l'ajout d'adjuvants sur le flux de chaleur d'hydratation du mélange ternaire

La Figure 123 compare la chaleur d'hydratation du système de référence à celle des systèmes avec adjuvants, ajoutés individuellement ou en deux combinaisons.

La courbe de flux de chaleur obtenue pour le système de référence montre un premier maximum suite au gâchage. Ce dégagement initial de chaleur est dû au début de dissolution des phases aluminates anhydres^{59,192}, CA et CA₂. Il est suivi d'une période de faible activité thermique. Ensuite, un deuxième pic de chaleur est observé indiquant le début de dissolution des phases silicates et l'accélération de précipitation des hydrates. Ce pic atteint son maximum à 10 heures d'hydratation puis commence à diminuer.

Pendant les premières heures d'hydratation (0-6h), les systèmes T1-Li, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic, présentent tous des flux de chaleur d'hydratation similaires, mais très distincts de celui de la référence. Ce dégagement initial important de chaleur, s'étalant sur les 5 premières heures après le gâchage, correspond à l'accélération de la dissolution des phases aluminates et silicates anhydres, à la

précipitation importante d'Ettringite ainsi qu'un début de formation des phases hydrates aluminosilicates à 4h. Cette différence traduit bien l'effet accélérateur du carbonate de lithium présent dans tous ces systèmes.

L'effet retardateur au début de l'hydratation (0-2h) du citrate trisodique, précédemment mis en évidence par étude cinétique, se confirme par l'analyse du flux de chaleur d'hydratation. On observe un premier pic d'hydratation raccourci, sans le dédoublement observé dans le système T1 et les systèmes contenant du carbonate de lithium. Le deuxième pic de chaleur, apparaissant entre 2 et 4 heures d'hydratation, est associé au début de précipitation des AFm. Le troisième pic, observé plus tôt par rapport au T1, correspond à une précipitation importante d'Ettringite et des AFm. Enfin, un large pic apparaît et il est associé au début de formation des C-A-S-H.

Comme pour le système T1-Cit, la diminution de la dissolution des phases aluminates anhydres et la quantité réduite d'AFm formées en présence de bicarbonate de sodium se traduisent par une réduction de l'intensité du pied du pic d'hydratation (0-2h). A partir de 4 heures d'hydratation, la précipitation de l'Ettringite et des AFm, ainsi que la dissolution de CA, s'accroissent dans le système T1-Bic. Cette légère augmentation de la réactivité se traduit par un pic de chaleur d'intensité plus importante que celui du système T1, avec un maximum de chaleur observé à 7h30.

Il est important de noter que les deux profils du flux de chaleur des systèmes T1-Cit et T1-Bic se rapprochent, avec une légère augmentation du deuxième pic de chaleur en présence du bicarbonate de sodium. Cette augmentation est liée au pourcentage d'AFm précipitant davantage en présence de bicarbonate de sodium qu'en présence de citrate trisodique.

II.3.2 Suivi de la prise par ultrasons

Contrairement aux observations antérieures sur le flux de chaleur d'hydratation par microcalorimétrie, où le carbonate de lithium influençait fortement les profils de chaleur, les rapprochant pour tous les systèmes le contenant, l'influence du citrate trisodique semble plus prépondérante sur le temps de prise.

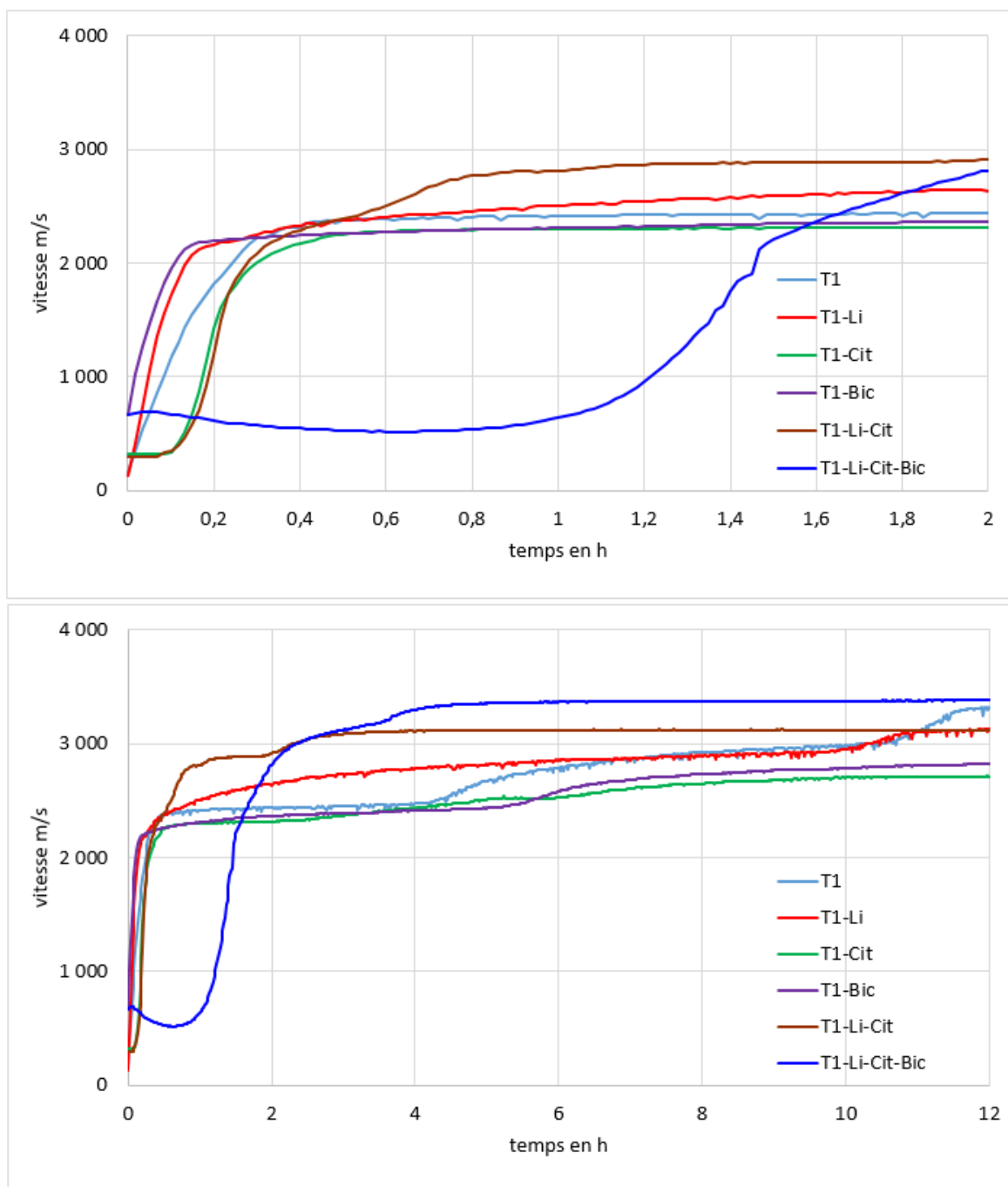


Figure 124 : Impact de l'ajout des adjuvants sur l'évolution de la vitesse longitudinale pendant les premières heures d'hydratation du mélange ternaire

Les résultats obtenus montrent que l'ajout individuel de carbonate de lithium ou de bicarbonate de sodium supprime le temps ouvert initial. Dès le gâchage, une montée très rapide de la vitesse de propagation de l'onde est observée, atteignant un premier plateau en seulement 7 minutes pour ces systèmes. Seuls les systèmes contenant du citrate trisodique présentent un temps ouvert plus long que T1 et dont la durée varie en fonction de la présence d'autres adjuvants. Le système ayant le temps ouvert le plus long est celui qui contient les trois modificateurs de prise. Il est difficile de corréler les variations de temps de prise avant 2h avec les résultats de notre étude cinétique par RMN à des

échéances plus avancées. Cependant, plusieurs hypothèses peuvent être proposées. En effet, le citrate trisodique retarde la dissolution des phases anhydres, ce qui ralentit la réaction d'hydratation et prolonge le temps ouvert. Cet adjuvant peut également complexer les ions calcium^{198,200}, ce qui affecte la formation des phases AFm et de l'Ettringite, et par conséquent le temps de prise. D'autre part, son interaction avec les autres adjuvants semble influencer la cinétique d'hydratation de manière plus complexe.

Si l'étude par microcalorimétrie a montré une similarité entre les systèmes T1-Li-Cit et T1-Li (cf. Figure 123), il n'en va pas de même pour l'analyse par ultrasons. En effet, le temps ouvert du système T1-Li-Cit est bien plus long et est comparable à celui du système T1-Cit. On retrouve donc bien l'effet retardateur du citrate trisodique pendant les premières minutes qui suivent le gâchage. Dès le début de la prise, on observe une montée importante de la vitesse de propagation de l'onde pour atteindre un premier plateau à 30min puis la vitesse reprend très rapidement sa montée pour atteindre un deuxième plateau à 1h après le gâchage. Une troisième montée de faible intensité est observée entre 2h et 3h et peut correspondre au début de précipitation de la Stratlingite et des C-A-S-H qui entraîne la fin de la prise et la stabilisation de la vitesse à une valeur proche de celle du système T1-Li à partir de 12h d'hydratation.

D'autre part, le suivi du temps de prise du système T1-Li-Cit-Bic par ultrasons (cf. Figure 124) montre un profil différent de celui de la référence et de tous les systèmes étudiés. Le début de prise est retardé de presque 1,5h. Ensuite, la prise commence et on observe une montée importante de la vitesse de propagation de l'onde pour atteindre un premier plateau à 2h. Parallèlement avec le pic de chaleur de faible intensité observé en microcalorimétrie au pied du pic de l'hydratation, une deuxième montée de faible intensité est observée entre 2h et 4h. A partir de cette échéance, le système T1-Li-Cit-Bic semble atteindre la fin de la prise et voit sa vitesse se stabiliser à une valeur proche de celle du système de référence.

Après des montées initiales différentes, très peu de variations entre les systèmes T1-Bic et T1-Cit sont observées par la suite. Une deuxième montée de vitesse de faible intensité est observée entre 5h et 7h, soit une heure plus tard que la deuxième montée du système T1, suivie d'une troisième montée de très faible intensité entre 13h et 22h. En effet, l'accélération de la réaction d'hydratation en présence de bicarbonate de sodium a lieu pendant les premières minutes qui suivent le gâchage : La précipitation de l'Ettringite commence plus tôt, ce qui implique que le système T1-Bic commence instantanément à prendre comme mis en évidence par des études antérieures^{75,77}. La deuxième montée observée peut être corrélée avec le deuxième pic de chaleur du système T1-Bic où l'on voit une quantité très importante d'Ettringite et des AFm se former entre 4h et 12 avec une intensité

maximale de chaleur d'hydratation à 7h. De même, la troisième montée peut être corrélée avec les réactions de transformation de l'Ettringite pour former davantage des AFm.

II.4 Bilan de l'étude de l'impact des adjuvants sur la réactivité initiale

L'objectif de cette étude était d'évaluer l'influence de l'ajout d'adjuvants, individuellement et en combinaison, sur les propriétés à jeune âge d'un mortier, afin d'obtenir une composition se rapprochant d'un mortier industriel tout en optimisant ses performances à jeune âge.

L'impact des trois modificateurs de prise (carbonate de lithium, citrate trisodique et bicarbonate de sodium) sur l'hydratation du système ternaire des liants (OPC-CAC-Anhydrite) a été étudié par DRX et RMN ^{27}Al et ^{29}Si . L'objectif était d'analyser et de comparer la composition chimique pendant les 12 premières heures qui suivent le gâchage. Dans un deuxième temps, l'analyse cinétique par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si a été conduite, permettant la comparaison des pourcentages d'aluminium et de silicium attribués aux phases anhydres et hydratées (aluminates, silicates, sulfoaluminates et aluminosilicates) des différents systèmes.

Ensuite, le suivi du temps de prise et l'analyse du flux de chaleur d'hydratation par microcalorimétrie isotherme ont permis d'évaluer et de comparer les propriétés macroscopiques initiales des systèmes modifiés par rapport à la référence.

A la lumière des résultats obtenus, les conclusions suivantes ont été tirées pour chaque adjuvant :

- Effet du carbonate de lithium :

Lors de l'ajout de cet adjuvant individuellement ou en mélange avec un ou deux autres adjuvants, la chimie globale du système hydraté et la nature des phases identifiées par DRX et RMN, notamment des AFm, sont modifiées.

La cinétique du système T1-Li-Cit est différente de celle du système T1. En effet, comme observé avec le carbonate de lithium seul. Une accélération de la précipitation de l'Ettringite est notée à 2h, mais avec moins d'AFm formées, dont une partie semble incorporer des carbonates. Ensuite, on observe la formation d'hydrates aluminosilicates à 4h, se traduisant par un flux de chaleur d'hydratation plus important et qui s'étend sur une période plus longue, comparable à celui du système T1 à ce stade. Cette observation est également valable pour le système contenant les trois adjuvants.

L'effet accélérateur à jeune âge du carbonate de lithium est donc constaté au travers d'une formation d'Ettringite légèrement plus importante à jeune âge et de début de formation des C-A-S-H dès 4h⁵⁹.

Bien que leurs quantités soient faibles, cette précipitation précoce des C-A-S-H entraîne des flux de chaleur d'hydratation plus importants par rapport au système de référence.

- Effet du bicarbonate de sodium :

L'ajout de bicarbonate de sodium, seul ou en combinaison avec les deux autres adjuvants, modifie la nature des AFm formées à 12 heures. Un élargissement du pic de ces derniers est observé, indiquant la présence d'un deuxième type d'AFm carbonatée. L'analyse quantitative par RMN du ^{27}Al et de ^{29}Si de la composition du système T1-Bic a montré que le pourcentage d'Ettringite à 2h se rapproche de celui obtenu pour le système de référence. En revanche, un ralentissement de la réactivité des phases silicates anhydres est observée, ce qui entraîne une inhibition de la précipitation des hydrates aluminosilicates jusqu'à 12h.

- Effet du citrate trisodique :

Contrairement aux autres adjuvants, l'ajout de citrate trisodique seul ne modifie pas la nature des phases AFm formées, mais ralentit significativement leurs cinétiques de formation. Ce qui permet au système d'avoir un temps ouvert plus important.

L'influence de cet adjuvant est observée dès les premières minutes qui suivent le gâchage, même en présence de carbonate de lithium (système T1-Li-Cit). Un temps ouvert de plusieurs minutes, comparable à celui du système T1-Cit, est obtenu pour ce système. Cet effet retardateur est accentué en présence de carbonate de lithium et bicarbonate de sodium, et on note un temps ouvert de presque une heure et demie pour le système avec trois modificateurs. Notre étude montre systématiquement une forte réduction des quantités d'AFm formées à 2h en présence de citrate trisodique, quelles que soient les combinaisons de modificateurs, ce qui illustre cet effet de retardateur de prise.

III. Etude de l'impact des modificateurs sur l'hydratation du système durci

I.6 Les impacts chimiques et structuraux

III.1.1 Etude par diffraction des rayons X

L'analyse par DRX des échantillons hydratés 3 jours (cf. Figure 125) révèle la présence de tous les phases anhydres : l'anhydrite, CA, CA₂, C₂S et C₃S, ainsi que les hydrates tels que l'Ettringite (9°-10°), la Stratlingite (7°) et les phases AFm (10° - 11°).

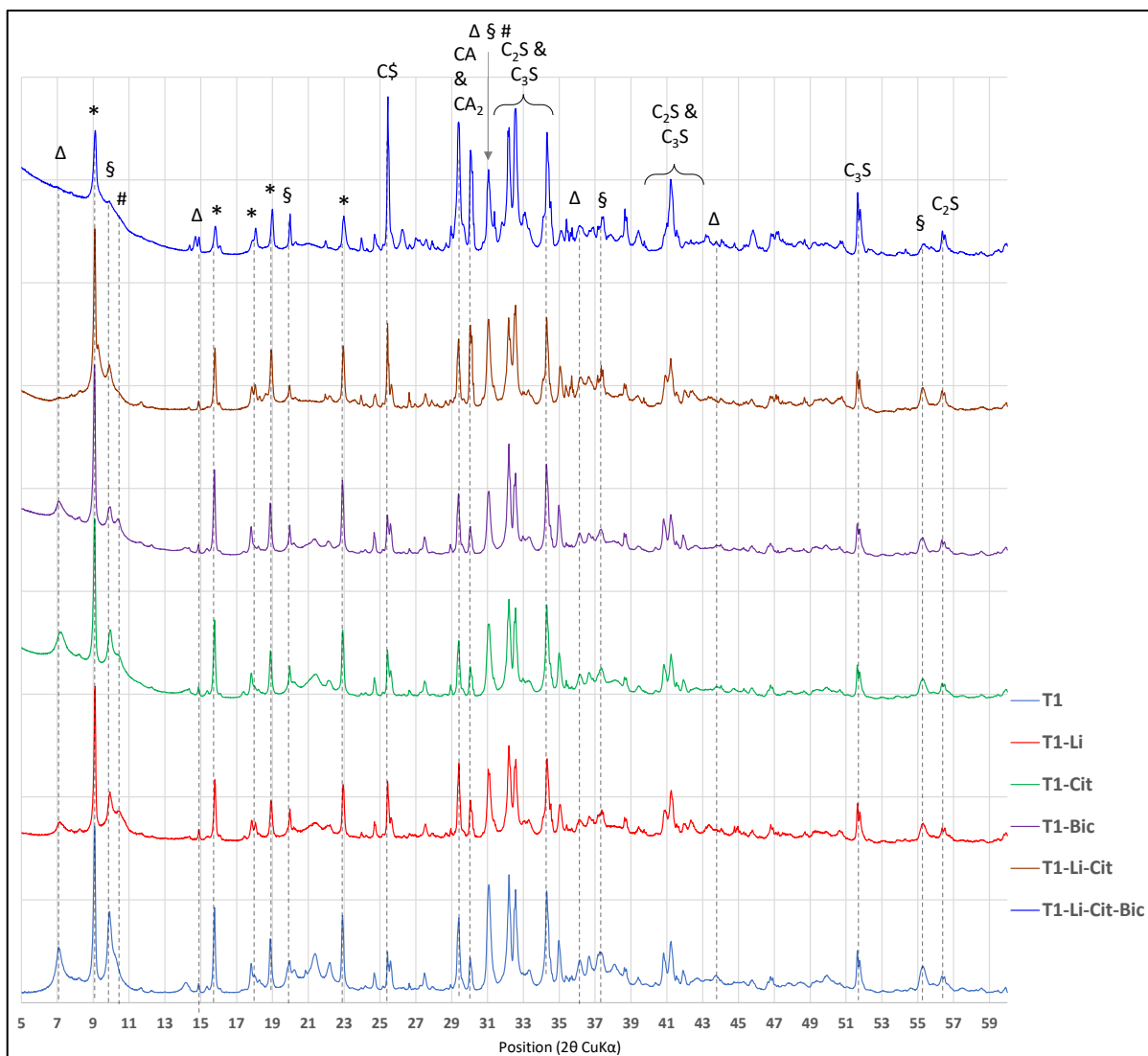


Figure 125 : Analyse par DRX des échantillons T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 3 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (*: Ettringite, §: AFm-1, #: AFm-2, Δ: Stratlingite, C\$: anhydrite, CA: aluminates de calcium, CA₂: dialuminate de calcium, C₂S: belite, C₃S: alite)

L'influence du carbonate de lithium sur l'hydratation du système ternaire est remarquable à cette échéance. En effet, sa présence, seule ou en combinaison avec d'autres adjuvants, semble affecter la réactivité de l'anhydrite dont l'intensité diminue relativement par rapport aux autres phases présentes. D'autre part, dans les systèmes contenant deux ou trois adjuvants, l'intensité des signaux des phases aluminates et silicates anhydres est relativement plus élevée, témoignant d'une moindre réactivité. De plus, les signaux de la Stratlingite sont relativement moins intenses par rapport aux autres systèmes.

A cette échéance, l'ajout de citrate trisodique ne modifie pas la composition des systèmes. Toutefois, les signaux des phases anhydres et hydratées sont plus ou moins importants par rapport à la référence, ce qui indique des modifications de la réactivité.

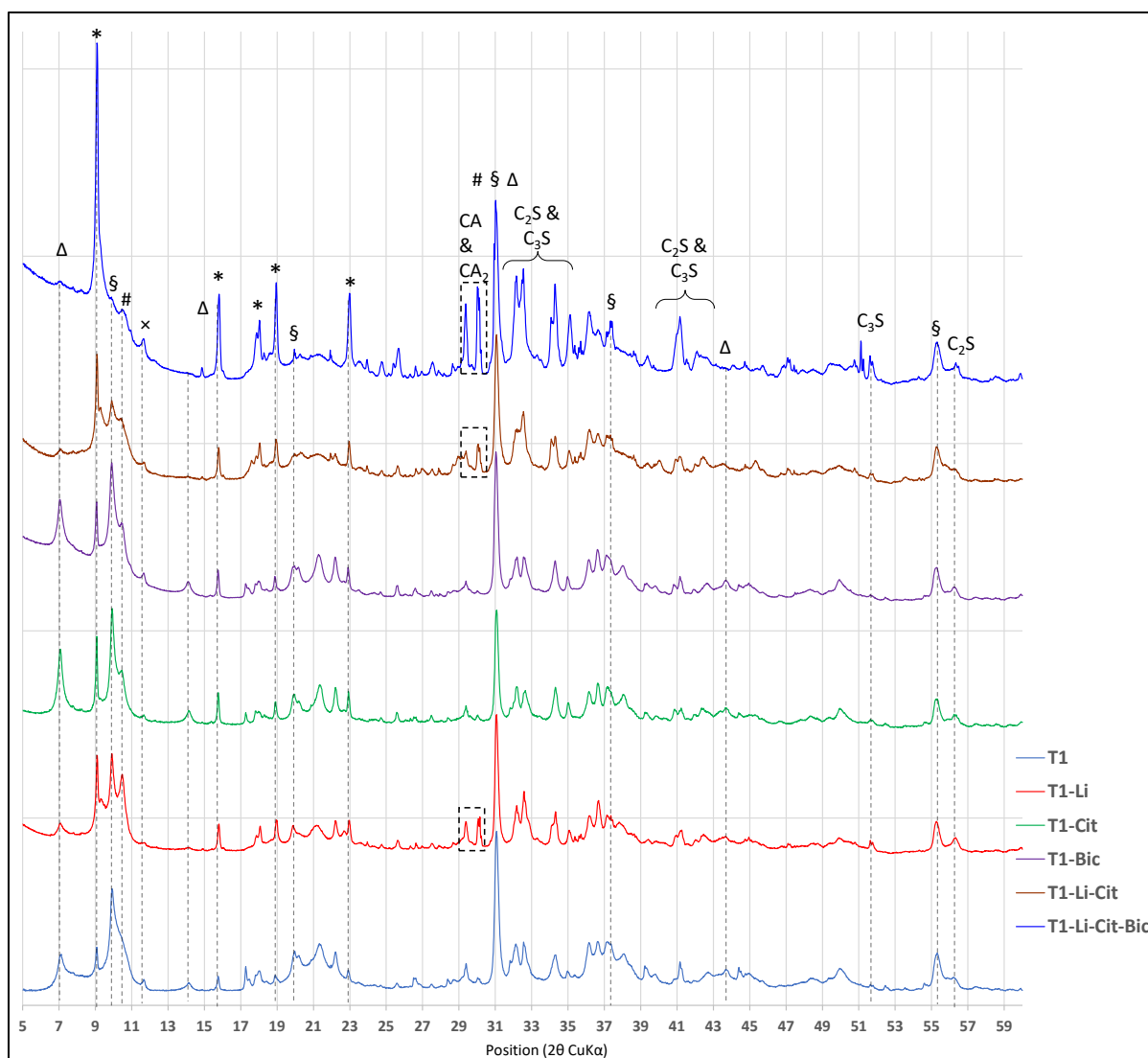


Figure 126 : Analyse par DRX des échantillons T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (*: Ettringite, §: AFm-1, #: AFm-2, Δ: Stratlingite, × : gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA₂: dialuminat de calcium, C₂S: belite, C₃S: alite)

D'autre part, l'analyse par DRX des échantillons avec adjuvants (ajoutés individuellement ou en combinaisons) hydratés 28 jours révèle des différences notables par rapport à la référence.

Deux pics distincts sont observés [10° - 11°], associés aux phases AFm sulfatés et carbonatés, contrairement au système T1 où seul un élargissement très peu résolu est perceptible. De plus, l'intensité relative du pic de l'Ettringite par rapport aux AFm est plus importante.

Les trois systèmes contenant le carbonate de lithium présentent des signatures des phases aluminates anhydres (CA et CA₂) (cf. Figure 126), témoignant la présence d'un résidu de ces derniers à 28 jours d'hydratation. Cette observation est en accord avec des études antérieures ayant montré la persistance, après 28 jours d'hydratation, des phases anhydres dans les ciments sulfoaluminates accélérés par des ions lithium⁵⁹.

Par ailleurs, l'intensité du pic de la Stratlingite à 7° est relativement plus faible dans ces systèmes par rapport à la référence et aux deux autres systèmes. Cette observation contraste avec celle des systèmes T1-Cit et T1-Bic, où le signal de la Stratlingite est relativement plus important par rapport aux autres systèmes.

Il convient de noter que les élargissements situés à $[17^\circ - 23^\circ]$ et $[36^\circ - 40^\circ]$ associés aux C-A-S-H, sont relativement moins intenses en présence de carbonate de lithium.

III.1.2 Etude Microscopique

La Figure 127 compare les images des surfaces de fractures (grossissement $\times 20.000$) des différents systèmes et met en évidence une modification significative de la microstructure en présence du citrate trisodique (ajouté individuellement ou en combinaison avec d'autres adjuvants) par rapport au système de référence. Les plaquettes fines de phases hydrates cristallisées observées dans les systèmes T1, T1-Li et T1-Bic deviennent peu visibles en raison de la présence d'une quantité importante de germes d'hydrates de plus petite taille couvrant l'ensemble des plaquettes sur la surface de fracture. En particulier, le système contenant les trois adjuvants présente une matrice cimentaire plus dense, dans laquelle il est difficile d'identifier les anhydres et les plaquettes d'hydrates entièrement couverts par des germes de petite taille.

Par ailleurs, l'observation des surfaces de fractures des systèmes T1-Li et T1-Bic montre des structures inhomogènes similaires, dans lesquelles les plaquettes de phases hydratées cristallisées se chevauchent. Ces observations se rapprochent de celles obtenues pour le système de référence où l'on voit une structure moins dense constituée de plaquettes de grande taille. Il faut noter qu'en présence de bicarbonate de sodium, moins de germes d'hydrates couvrant les plaquettes sont observés. Ces résultats concordent avec les conclusions de l'étude menée par Wang et al.⁷⁷, démontrant que des plaquettes de plus grande taille se forment en ajoutant des faibles pourcentages de bicarbonate de sodium (inférieurs à 4%) au ciment Portland.

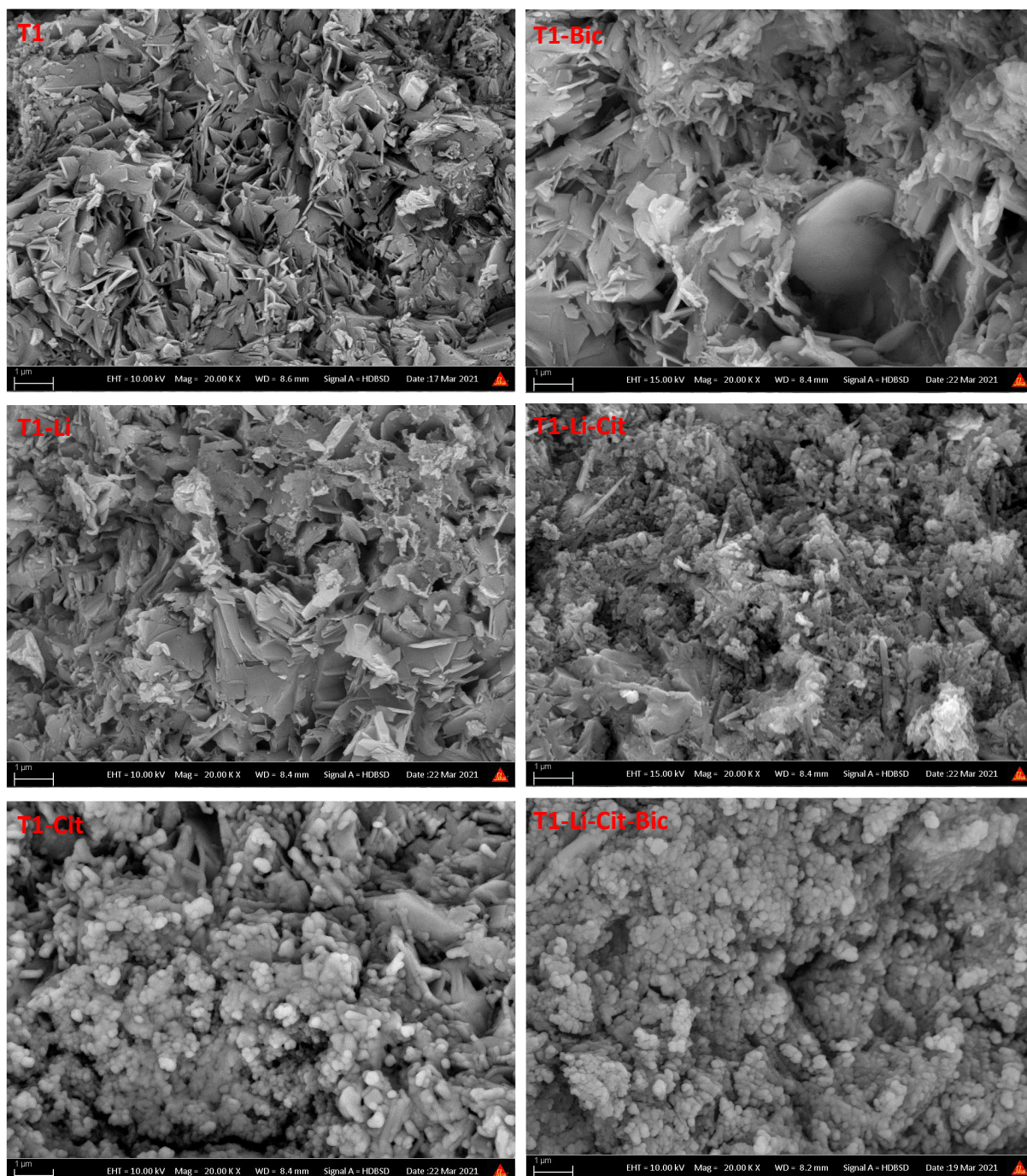


Figure 127 : Image MEB des surfaces de fracture des échantillons T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 14 jours^{39,201}

Pour caractériser la chimie du système et quantifier les phases présentes, une analyse par microsonde électronique a été conduite sur un échantillon T1-Li-Cit-Bic hydraté 28 jours. Cette approche est identique à celle utilisée dans le chapitre II sur le système de référence.

La Figure 128 présente l'image électronique en mode « BSE » et les cartes chimiques élémentaires de la zone cartographiée. L'image en mode BSE présente des grains plus brillants, avec un numéro atomique élevé (Z), dans une matrice avec un niveau de gris moyen. Les grains les plus brillants (Z élevé) correspondent aux grains les plus riches en calcium et en silicium. La carte du magnésium

présente également une distribution hétérogène avec des concentrations plus importantes dans certains grains alors que les cartes des autres éléments présentent une distribution homogène sans distinguer les grains.

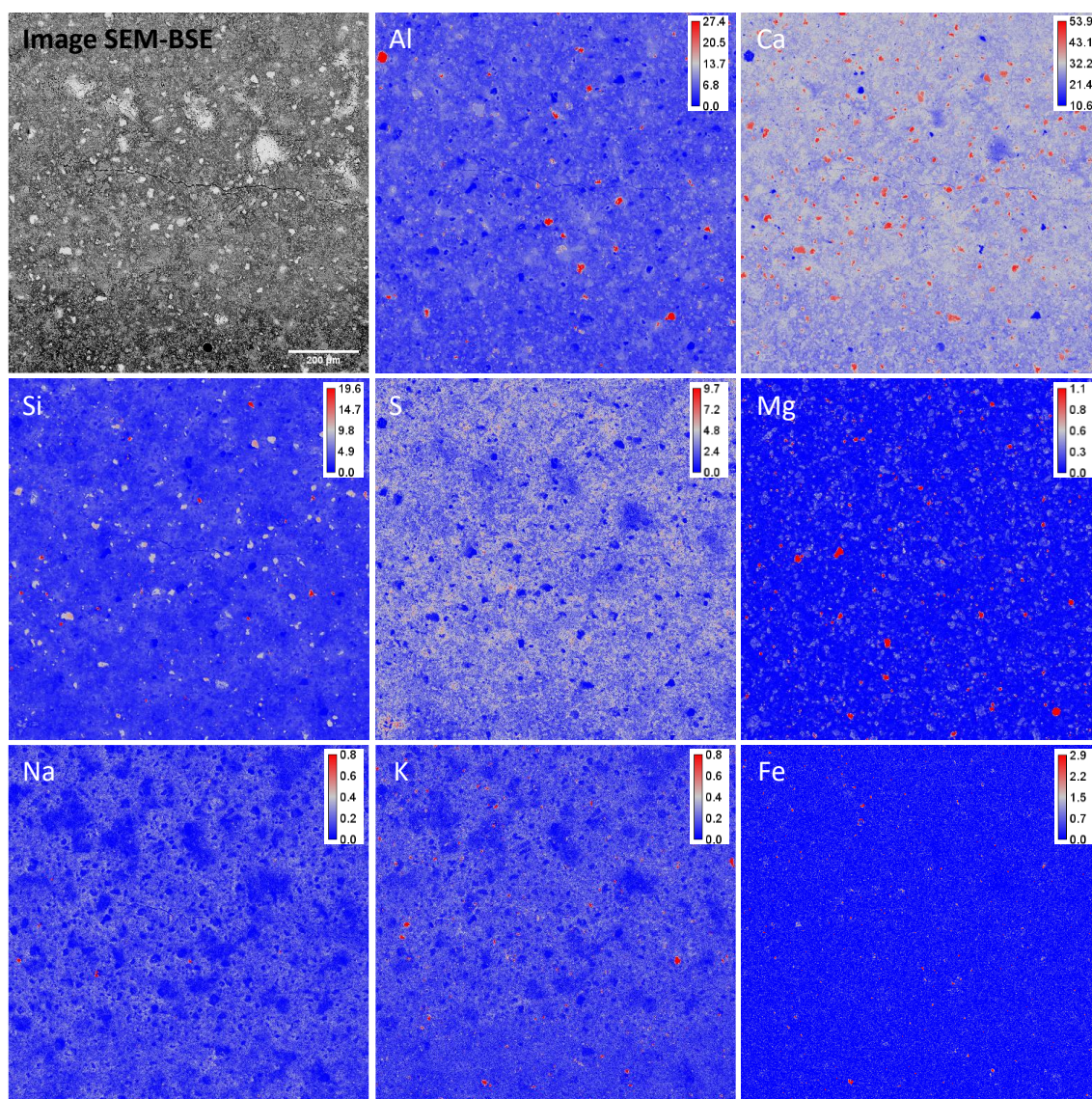


Figure 128 : Image électronique « BSE » et les cartes des éléments : Ca, Al, Si, S, Mg, Na, K et Fe du système T1-Li-Cit-Bic hydraté 28 jours

Pour traiter ces images, la même méthodologie d'exploitation des résultats de l'échantillon anhydre T1 (cf. Chapitre II §II) et du système T1 hydraté 14j (cf. chapitre III §II.3) a été appliquée. L'ensemble des pixels de la cartographie (512 x 512 x N éléments pixels) a été projeté dans le diagramme ternaire Si-Ca-AlFeMg (cf. Figure 129). Les compositions chimiques théoriques de phases cimentaires ont été superposées sur le diagramme ternaire (cf. Figure 129).

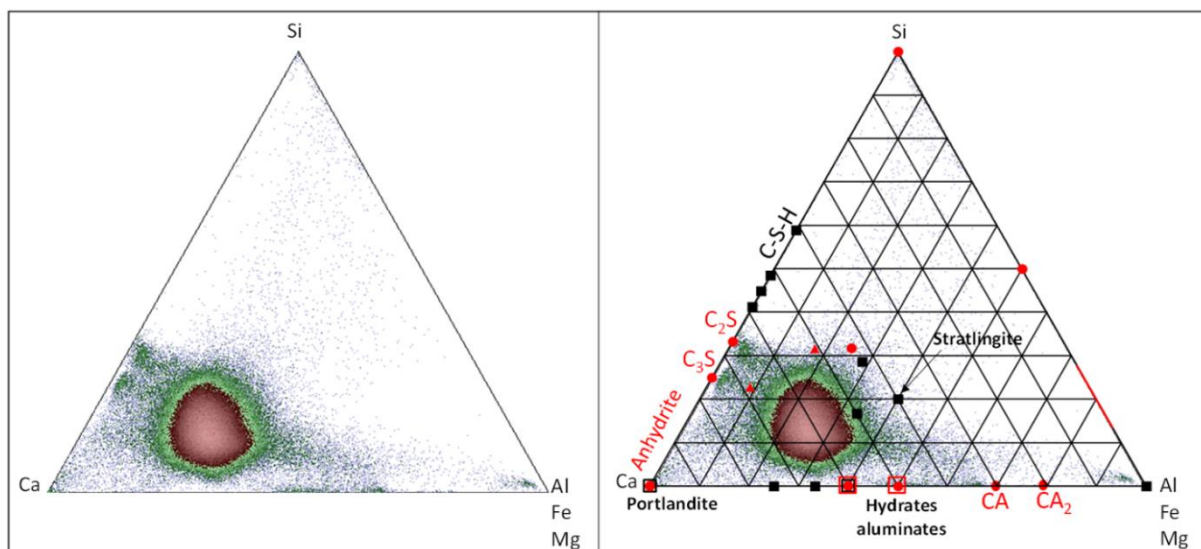


Figure 129 : Projection de l'ensemble des pixels de la zone de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic hydraté 28 jours dans le domaine chimique Si-Ca-AlFeMg (gauche). Superposition de composition chimique théorique de phases cimentaires

Dans ce domaine chimique, un cluster large englobant la majorité des pixels de la cartographie est observé, situé entre les compositions AFt/AFm et C-S-H. Deux autres clusters de tailles réduites se distinguent sur la diagonale calcium-silicium, à proximité des compositions chimiques théoriques de C_3S et C_2S . Deux autres clusters apparaissent sur la diagonale calcium-aluminium, proches des pôles CA et CA_2 , avec un petit cluster supplémentaire situé sur le pôle du calcium. Ces phases résiduelles à 28 jours ont été identifiées par DRX. D'autres petits clusters, représentant un très faible nombre de pixels (<2%), sont observables sur le segment Ca-AlFeMg, avec une composition chimique proche de celles de phases hydrates aluminates. Il convient de noter que la présence d'autres phases aluminates cristallines hydratées n'a pas été confirmée par DRX.

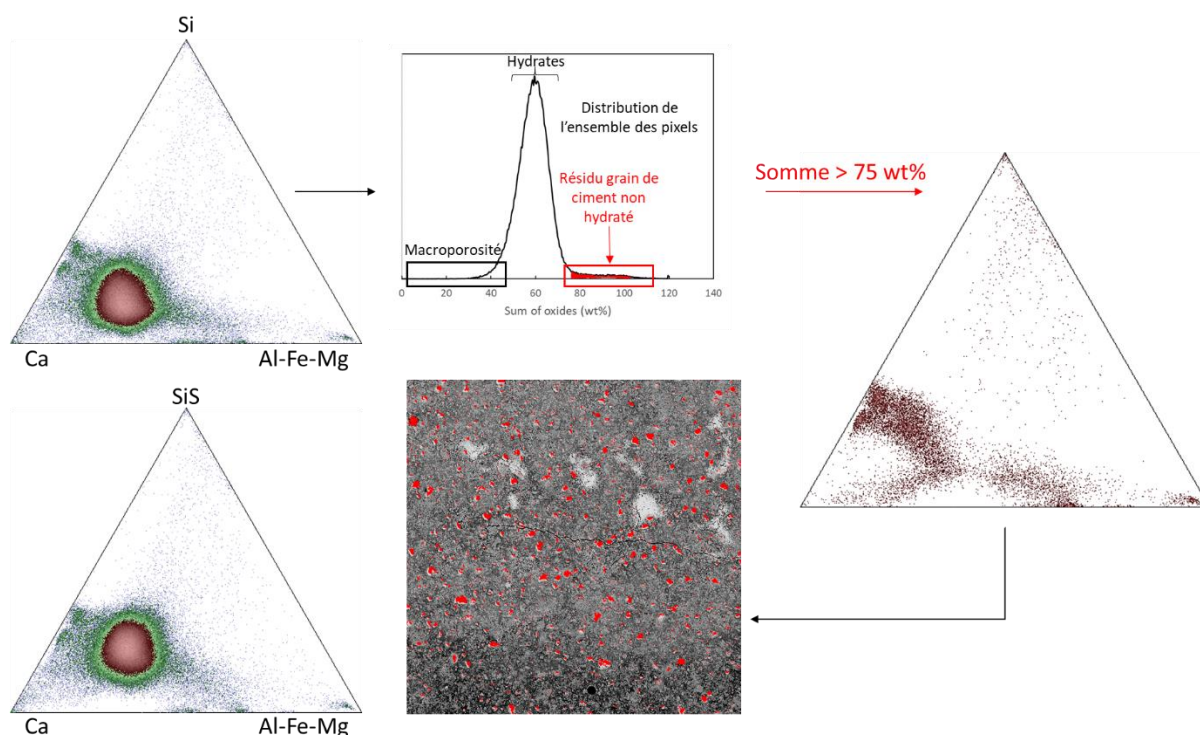


Figure 130 : Projection ternaire de l'ensemble des pixels de la cartographie dans le domaine Si-Ca-AlFeMg et SiS-Ca-AlFeMg. Etape de segmentation des phases anhydres (somme > 75Wt%) résiduelles de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic hydraté 28 jours

Pour discriminer les différents clusters de pixels attribués aux différentes phases, nous avons procédé à la segmentation des phases sur la base des compositions chimiques en utilisant la procédure multi-étapes décrite pour le système T1 (cf. chapitre III§II.3).

A l'issue de cette étape, les pixels des phases hydratées restantes ont été tracés sur un diagramme ternaire (cf. Figure 131). Comme précédemment, la Portlandite a été segmentée en considérant les pixels les plus proches du pôle calcium sur le diagramme ternaire. Le petit cluster correspondant aux hydrates aluminates (situé sur le segment Ca-AlFeMg) a été sélectionné à l'aide d'un polygone et ses contributions ont été rétro-projetées et soustraites de la carte minéralogique. Les pixels des phases hydrates restants dans le cluster ont été séparés en fonction des concentrations en aluminium, silicium ou soufre. A chaque étape, le cluster est sélectionné pour identifier les pixels correspondants sur l'image BSE. Cette approche multi-filtre et multi-étape permet de définir plusieurs catégories avec des compositions chimiques différentes en fonction de la pondération utilisée pour la segmentation (i.e. éléments > ou < à x wt%). La carte minéralogique ainsi obtenue est illustrée sur la Figure 132.

Cette carte apporte une vision de la répartition spatiale des phases anhydres résiduelles et hydratées dans le système T1-Li-Cit-Bic. Elle permet de distinguer les grains de C_3S et C_2S , et dans une moindre mesure les grains de CA et CA_2 qui sont délimités par des phases hydratées riches en aluminium et sulfate (probablement l'Ettringite et les AFm). On observe une répartition homogène des phases

hydratées qui assurent la cohésion des particules anhydres résiduelles entre elles. La segmentation en fonction de la concentration en éléments permet de visualiser un gradient de concentration en silicium dans les hydrates : une concentration plus importante est observée autour des grains résiduels de phases anhydres (wt. Oxyde Si > 10%), suivie d'une deuxième moins importante (wt. Oxyde Si < 8%). De même, un gradient de concentration en aluminium est observé autour des grains d'aluminates anhydres.

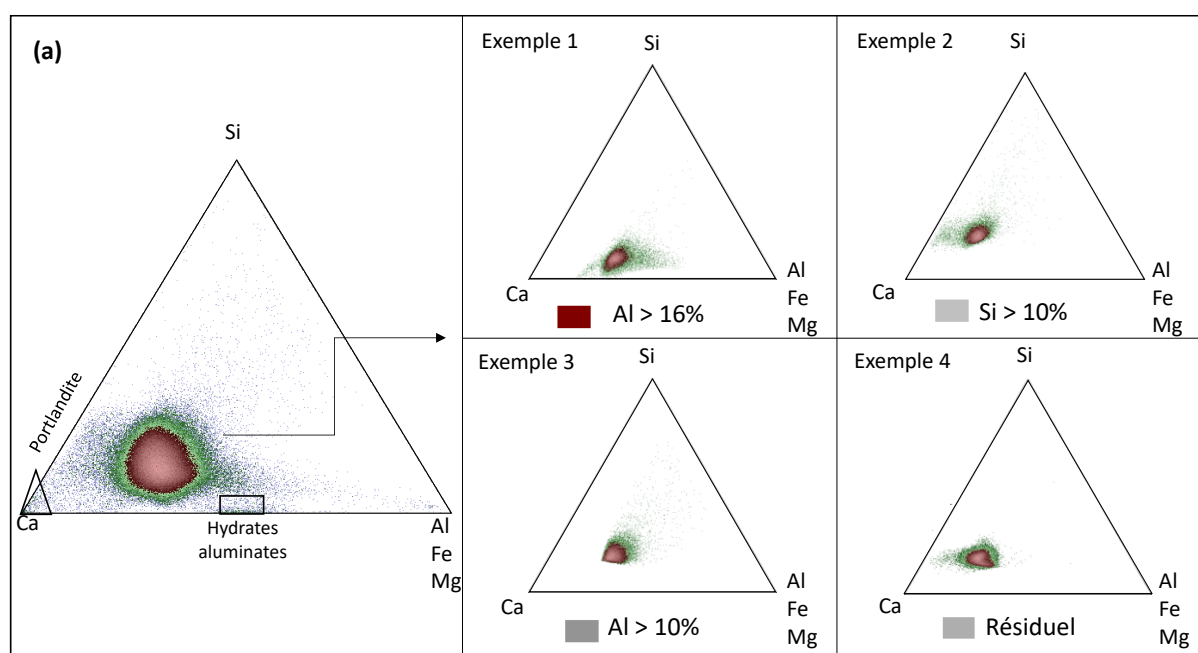


Figure 131 : Méthodologie de segmentation par sélection de polygones délimitant les pixels sélectionnés pour chaque phase rétro-projetée sur la carte minéralogique (a). Puis segmentation en fonction des pourcentages d'oxydes d'aluminium et de silicium (exemples 1, 2 et 3) puis des pixels résiduels.

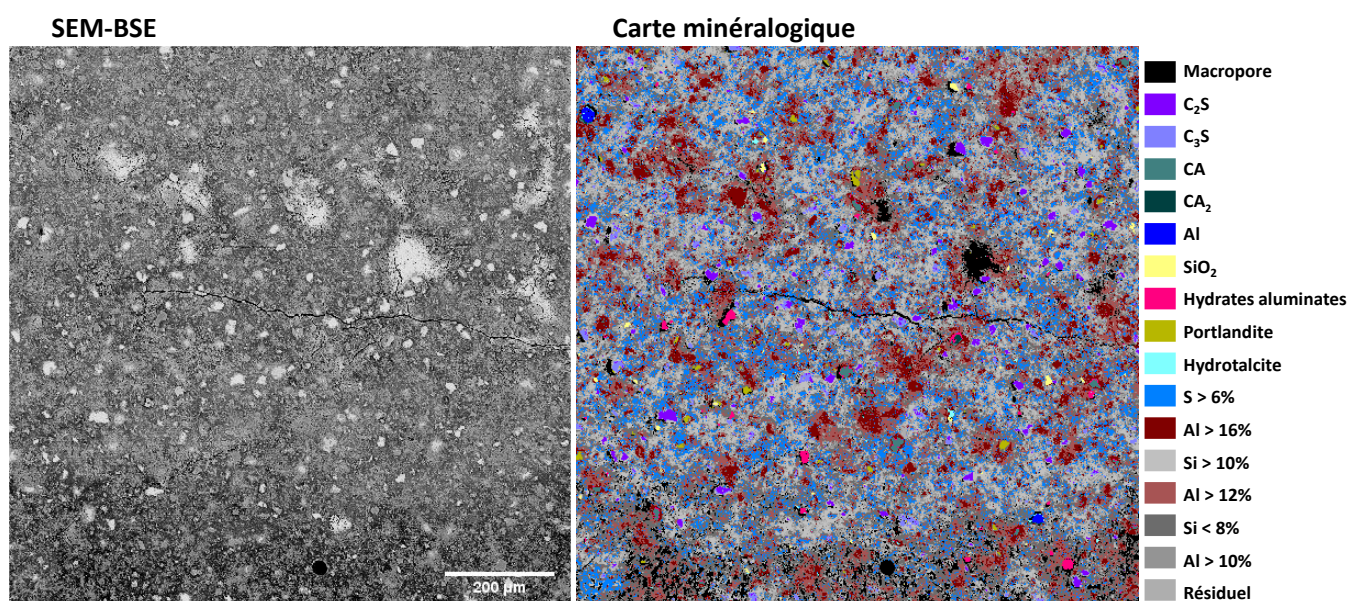


Figure 132 : Image BSE de la zone cartographiée et carte minérale de l'échantillon hydraté T1-Li-Cit-Bic hydraté 28 jours

Pour ce système, la détermination de la composition massique exacte en phases hydratées pour la totalité de la carte est très complexe à cause de la présence de tous les éléments chimiques

majoritaires (Ca, Al, Si et S) dans chaque gradient de concentration soustrait. La composition chimique de chaque phase est donnée dans le Tableau 25.

	Ca ²⁺	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	S ⁶⁺	
Phases	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Somme des oxydes
C ₂ S	59	28	8	-	-	95
C ₃ S	68	24	7	-	-	99
CA	35	8	34	-	2	79
CA ₂	24	8	64	-	2	98
Al	6	4	79	-	-	89
SiO ₂	8	63	15	-	5	91
Hydrogrenat	30	2	10	20	4	46
portlandite	55	1	1	-	2	59
S > 6%	34	7	13	-	9	63
Al > 16%	35	7	16	-	6	64
Si > 10%	30	10	10	-	4	54
Al > 12%	34	8	10	-	8	60
Si < 8%	32	8	11	-	6	57
Al > 10%	32	8	10	-	7	57
Residual	30	8	9	2	5	54

Tableau 25 : Composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxydes de chaque phase identifiée sur la carte minéralogique de la Figure 132

Comme dans le cas du système T1 hydraté, on considère que les phases (Si>10%, Al>16 ; etc), dont la composition chimique ne permet pas d'identifier un pôle théorique de phases cimentaires, représentent un mélange. Ceci est prévisible compte tenu de la taille du faisceau d'électrons de la sonde (2µm) par rapport à la taille nanométrique des cristaux d'hydrates observés par MEB.

La même approche de minimisation a donc été employée pour tenter de quantifier une fraction de phases hydrates. Le choix des phases a été effectué en fonction des phases identifiées par DRX et nous avons utilisé leurs compositions chimiques théoriques rappelées dans le Tableau 26. Pour les C-S-H ou C-A-S-H le choix du rapport Ca/Si est effectué sur le fait que de la Portlandite soit identifiée dans la zone cartographiée (données issues de la thèse de Cédric Roos¹⁸⁴). Sur ces bases, une matrice de N équations et N inconnus a été établie et la fraction de chaque phase permettant de reproduire les compositions chimiques des phases identifiées dans le Tableau 25 a été obtenue par la méthode de la différence des moindres carrés. Les résultats obtenus pour la tranche de pixels « Al>16 wt% » sont présentés dans le Tableau 27. Cette approche permet d'estimer une quantité de phases en mélange reproduisant la chimie de la tranche analysée avec un mélange constitué de Stratlingite, AFt, AFm et C-S-H.

Phases	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	(1-Σ)
Stratlingite	27.4	24.91	14.68	0	33.01
CSH1.2*	36	4	24	0	36
Ettringite	26.81	8.12	0	19.14	45.93
Monosulfoaluminate	25.75	16.37	0	12.8	35
Portlandite	75				25
CA	50	50			0
Porosité	0	0	0	0	100

Tableau 26 : Phases cimentaires et compositions chimiques théoriques associées exprimées en pourcentage massique théorique (* données issues de la thèse de Cédric Roos (2016)¹⁸⁴)

Phases Al > 16% Donné sur la Figure 132	Phase hydratée	Pourcentage massique wt%
	Stratlingite	12
	C-S-H 1.2	34
	Ettringite	37
	Monosulfoaluminate	12

Tableau 27 : Pourcentages massiques des hydrates calculés obtenus pour une tranche de pixels de la carte minéralogique

Compte tenu de la faible variabilité des compositions chimiques des phases analysées (cf. Tableau 25), de l'incertitude de la méthode de calcul et de la complexité du mélange, ce travail n'a pas été reproduit pour les autres tranches de pixels.

III.1.3 Etude par RMN du ²⁷Al et du ²⁹Si

Les spectres RMN MAS ²⁷Al et ²⁹Si obtenus pour tous les systèmes étudiés, après 3 jours d'hydratation, sont représentés sur les figures 133 et 134 ci-dessous.

Les spectres RMN ²⁷Al (cf. Figure 133) témoignent de la présence des mêmes phases anhydres (CA et CA₂) et hydratées dans tous les systèmes : Ettringite, AFm et Stratlingite. Cependant, des différences sont observables sur les spectres. Les intensités des phases anhydres par rapport aux hydrates semblent changer en fonction de l'adjuvant présent.

En effet, en présence du carbonate de lithium, seul ou en combinaison avec d'autres adjuvants, l'intensité des signaux des phases aluminates anhydres est relativement plus élevée que celle des hydrates, comparativement au système de référence. Il faut noter que le signal associé à l'aluminium tétraédrique de la Stratlingite est relativement moins important en présence de cet adjuvant. En revanche, le signal de cette dernière est relativement plus élevé par rapport aux anhydres et hydrates présents dans le système T1-Cit. Les résultats de la RMN du silicium confirment ces observations pour les phases hydrates aluminosilicates, notamment la Stratlingite.

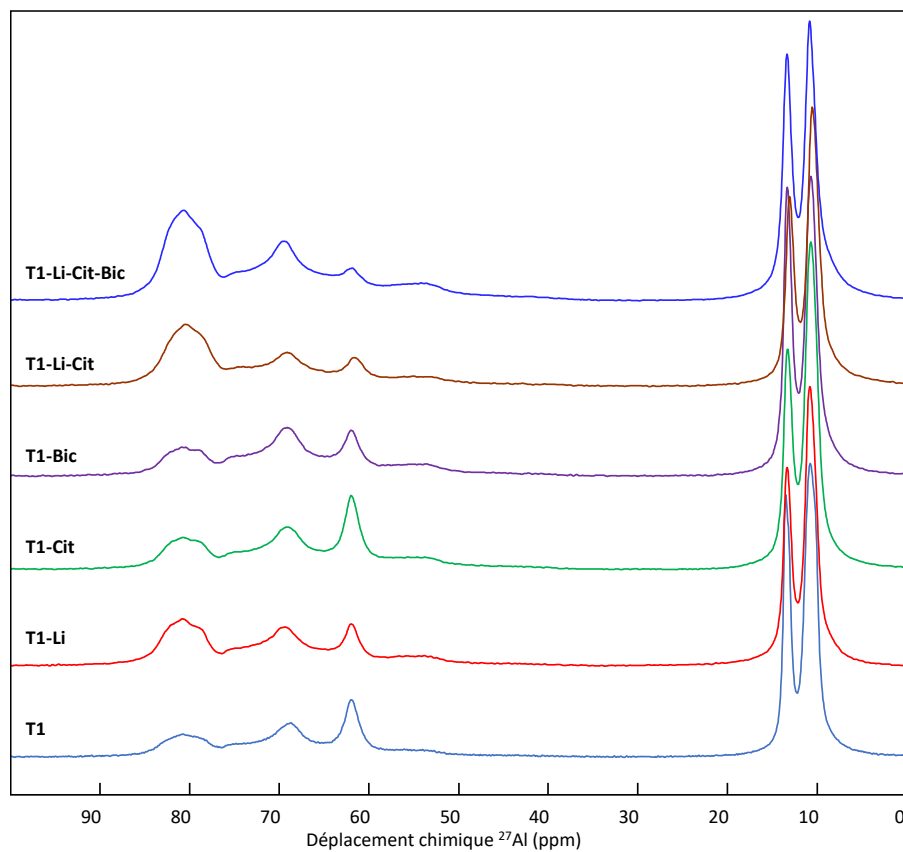


Figure 133 : Spectres MAS RMN du ^{27}Al comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 3 jours

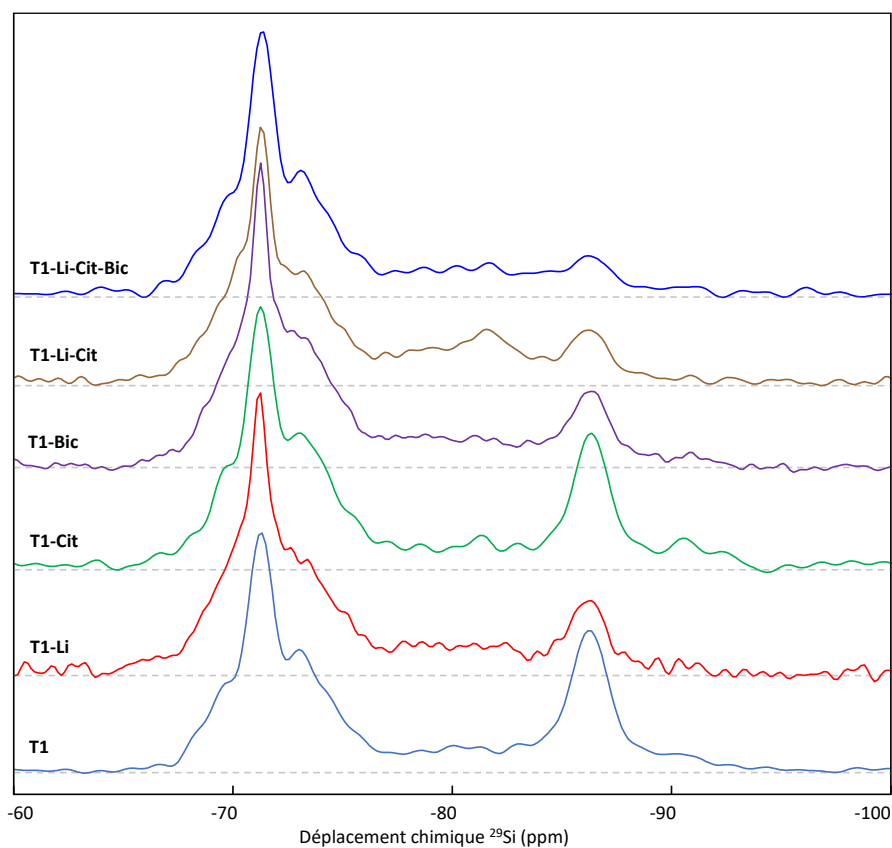


Figure 134 : Spectres MAS RMN du ^{29}Si comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 3 jours

Bien que les premiers signaux des phases aluminosilicates hydratées ne soient visibles qu'à partir de trois jours d'hydratation en présence de bicarbonate de sodium (cf. Figure 176 - Annexe), le spectre RMN ^{27}Al de ce système présente une similarité avec celui de référence à ce stade de la réaction. Toutefois, il est important de souligner que les intensités relatives des phases hydratées demeurent légèrement inférieures à celles du système de référence. Ces constatations sont appuyées par les résultats obtenus par RMN du silicium (cf. Figure 134).

A partir de 3j d'hydratation et jusqu'à 28j, les environnements d'aluminium tétraédrique dans les systèmes T1-Bic et T1-Cit deviennent similaires et se rapprochent du spectre du système de référence. En revanche, en ce qui concerne les environnements d'aluminium octaédrique, le signal de l'Ettringite reste relativement plus élevé en présence des adjuvants.

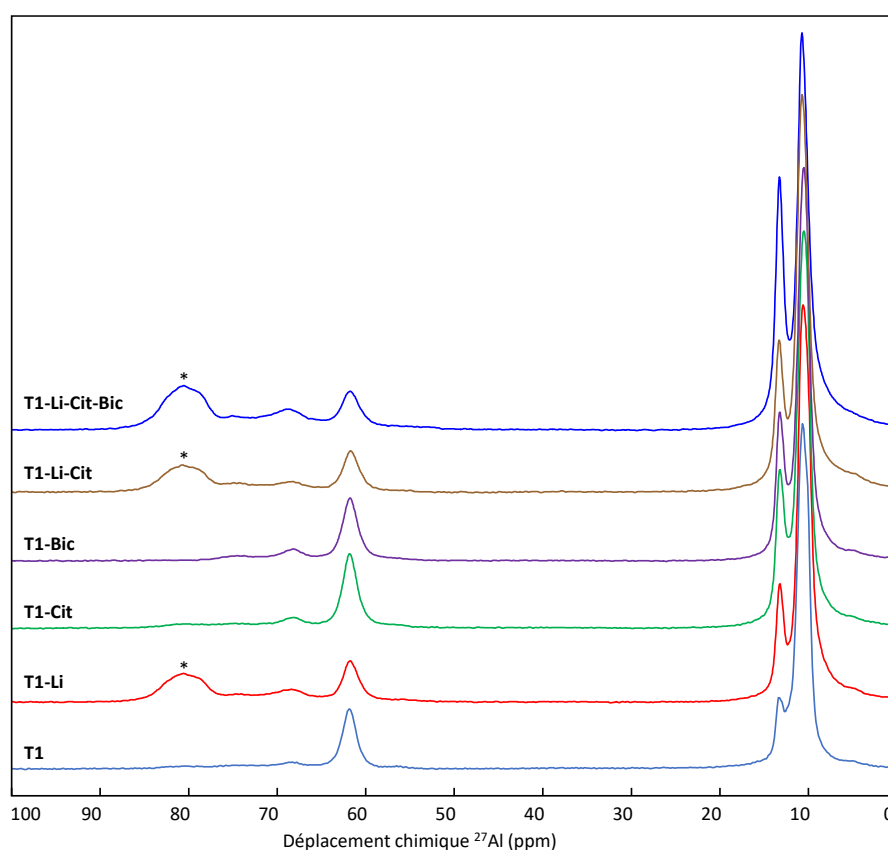


Figure 135 : Spectres MAS RMN du ^{27}Al comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 28 jours

Après 28 jours d'hydratation, tous les échantillons contenant le carbonate de lithium montrent des résonances des phases aluminates de départ (CA et CA_2) ainsi que des signaux très importants d'Ettringite dans la zone octaédrique des spectres. Il faut noter que la présence simultanée des trois adjuvants semble favoriser davantage la présence de l'Ettringite dont l'intensité du signal reste très importante à 28j.

La Figure 136 compare les spectres RMN ^{29}Si des différents systèmes étudiés après 28 jours d'hydratation. Cette analyse met en lumière une évolution entre 3 et 28 jours des environnements des silicates, tant dans les phases anhydres qu'hydratées. Les spectres montrent une diminution des signaux attribués aux phases silicates de départ, notamment le C_3S , au profit de la précipitation d'hydrates aluminosilicates.

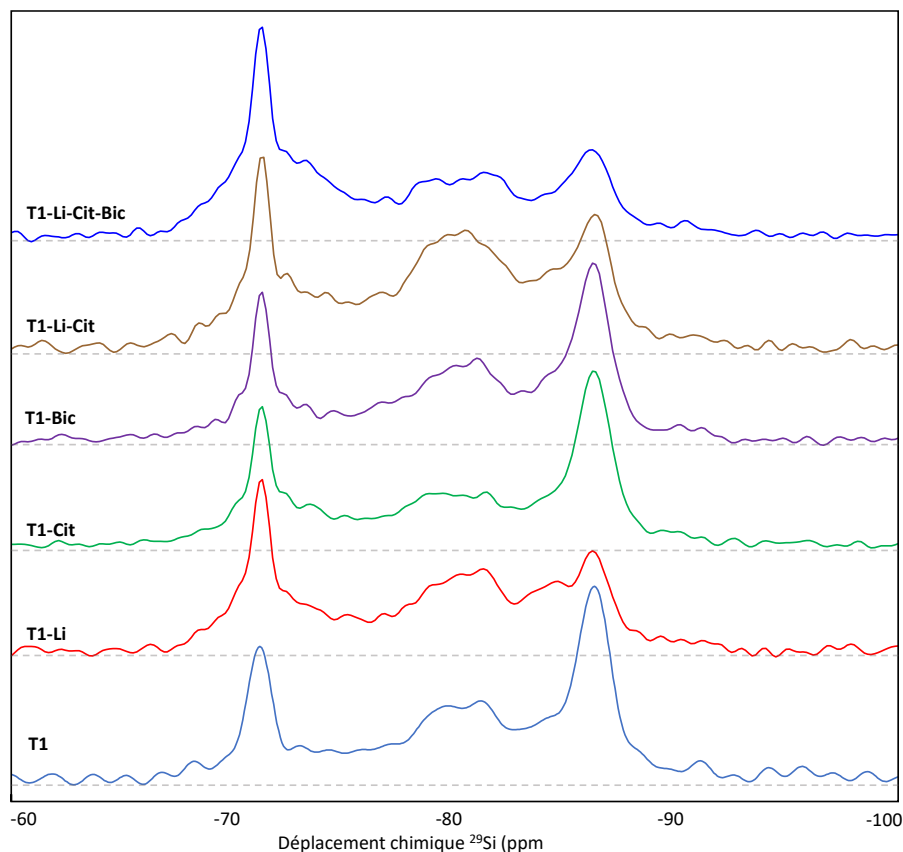


Figure 136 : Spectres MAS RMN du ^{29}Si comparant l'évolution des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic hydratés 28 jours

Comme observé précédemment par RMN de l'aluminium, les spectres RMN ^{29}Si des systèmes T1-Cit et T1-Bic se rapprochent de celui du système de référence. Cette observation confirme la consommation des anhydres pour former les C-A-S-H et la Stratlingite.

D'autre part, le signal de la Stratlingite est relativement moins important en présence de carbonate de lithium, ajouté seul ou avec d'autres adjuvants. Cette observation est cohérente avec les résultats obtenus par RMN du ^{27}Al , qui indiquent une diminution de l'intensité des signaux associés à la Stratlingite dans les systèmes contenant cet adjuvant.

I.7 Les impacts cinétiques

Le Tableau 28 regroupe les pourcentages d'aluminium et de silicium attribués aux phases anhydres et hydratés obtenus par simulations des spectres RMN quantitatifs de ^{27}Al et ^{29}Si du système de référence et des systèmes avec modificateurs de prise hydraté entre 24 heures et 28 jours (sauf le système T1-Li-Cit-Bic jusqu'à 56 jours)^{24,102,103,151}.

échéance (h)		%Al dans les Phases ($\pm 2\%$)							%Si dans les Phases ($\pm 3\%$)			
		CA	CA ₂	Ettringite	AFm	Stratlingite	C-A-S-H	TAH	C ₂ S	C ₃ S	Stratlingite	C-A-S-H
0		57,8	42,2	-	-	-	-	-	20,5	79,5	-	-
24	T1	10,4	28,3	19,8	24,8	10,0	6,7	-	17,5	60,7	15,0	6,8
	T1-Li	15,8	29,9	14,8	22,8	9,3	7,7	-	20,3	64,0	6,9	8,8
	T1-Cit	11,8	33,2	21,6	22,2	6,4	4,9	-	20,0	63,9	8,0	8,0
	T1-Bic	9,4	36,4	22,4	28,4	-	3,3	-	19,7	66,5	3,6	10,2
	T1-Li-Cit	23,0	21,9	17,1	21,4	9,0	7,6	-	18,3	61,5	8,0	12,2
	T1-Li-Cit-Bic	23,8	30,3	16,0	18,7	6,0	5,3	-	19,0	64,6	3,6	12,8
72	T1	8,5	15,8	17,2	30,5	20,9	7,1	-	17,7	40,6	28,1	13,6
	T1-Li	15,5	30,6	15,0	23,1	9,2	6,7	-	17,4	52,1	13,2	17,4
	T1-Cit	10,5	22,1	13,7	26,6	23,2	3,9	-	18,0	45,6	24,6	11,8
	T1-Bic	9,3	22,7	17,6	28,0	15,6	6,8	-	18,9	46,2	12,5	22,4
	T1-Li-Cit	21,5	19,9	13,5	28,8	10,2	6,0	-	16,4	48,5	8,5	26,6
	T1-Li-Cit-Bic	23,4	28,3	14,7	21,8	7,8	4,1	-	17,4	54,4	9,0	19,3
240	T1	0,0	0,0	10,3	47,2	35,1	7,4	-	17,6	13,9	31,4	37,1
	T1-Li	16,6	10,9	14,2	39,1	12,9	6,4	-	17,4	37,1	12,9	32,6
	T1-Cit	2,7	5,5	16,7	38,1	31,2	5,2	0,7	13,7	23,4	32,5	30,4
	T1-Bic	1,1	5,4	17,6	39,9	28,6	7,5	0,7	16,5	22,9	25,4	35,3
	T1-Li-Cit	16,2	7,1	12,7	39,0	15,0	8,4	1,7	15,1	31,7	11,7	41,5
	T1-Li-Cit-Bic	17,7	13,2	18,9	31,6	11,5	7,2	-	17,0	38,8	10,6	33,6
336	T1	0,0	0,0	5,9	46,9	36,2	8,2	2,8	14,1	8,8	34,4	42,6
	T1-Li	7,9	6,7	10,8	46,1	23,1	4,2	1,2	14,7	19,9	20,4	45,0
	T1-Cit	1,9	3,2	13,7	41,8	33,2	5,0	1,3	13,3	23,5	30,4	32,8
	T1-Bic	0,7	2,4	14,7	44,6	29,8	7,7	-	16,8	14,2	31,4	37,6
	T1-Li-Cit	16,6	9,6	15,2	35,1	14,9	7,5	1,2	15,1	35,6	14,6	34,8
	T1-Li-Cit-Bic	18,0	12,8	20,6	31,1	11,1	6,4	-	15,8	33,4	18,3	32,6
672	T1	0,0	0,0	5,8	49,7	36,8	6,5	1,4	14,0	6,8	33,9	45,4
	T1-Li	11,9	3,0	8,3	48,8	21,4	4,5	2,2	15,0	19,6	21,0	44,4
	T1-Cit	1,7	1,6	12,6	45,3	33,5	3,9	1,4	12,9	14,6	31,4	41,0
	T1-Bic	0,0	2,2	12,7	47,0	31,8	4,8	1,6	14,2	9,3	31,8	44,7
	T1-Li-Cit	11,0	2,6	10,6	48,4	18,7	4,6	4,1	13,1	15,1	18,9	53,0
	T1-Li-Cit-Bic	14,8	4,8	16,8	36,7	17,3	7,7	1,9	15,7	30,9	16,8	36,6
1344	T1-Li-Cit-Bic	7,9	0,0	10,8	48,3	21,8	4,6	6,6	10,9	9,9	21,3	57,9

Tableau 28 : Pourcentages d'aluminium et de silicium dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 24 heures et 28 jours pour les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic ainsi qu'à 56 jours d'hydratation pour le système Li-Cit-Bic^{24,189}



Figure 137 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 24 heures et 28 jours pour les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic

Les histogrammes (cf. Figure 137) comparent l'évolution cinétique des différents systèmes étudiés entre 24 heures et 28 jours d'hydratation. Il est possible de décrire cette évolution en plusieurs étapes :

- Entre 24 heures et 3 jours :

Pendant cette étape de la réaction, la présence de carbonate de lithium, seul ou combiné avec d'autres adjuvants, ralentit significativement la dissolution des phases aluminates anhydres. En conséquence, l'Ettringite commence à réagir en tant que source d'aluminium, de sulfate et d'eau pour précipiter principalement les AFm et, dans une moindre mesure, les hydrates aluminosilicates.

L'analyse par RMN ^{27}Al montre que la cinétique de dissolution des phases aluminates anhydres dans les systèmes T1-Cit et T1-Bic est similaire à celle du système de référence. Comme observé en présence de carbonate de lithium, la décomposition de l'Ettringite commence à partir de 24 heures d'hydratation. Cependant, la précipitation de la Stratlingite et des C-A-S-H est plus importante dans ces systèmes et dans le système de référence, comparée aux systèmes contenant du carbonate de lithium. Il est important de noter que la précipitation des hydrates aluminosilicates ralentit en présence simultanée des trois adjuvants.

L'analyse par RMN ^{29}Si montre une évolution similaire des systèmes avec modificateurs de prise à 24 heures d'hydratation, caractérisée par une faible précipitation de la Stratlingite, particulièrement en présence de bicarbonate de sodium ajouté seul ou en mélange avec les deux autres adjuvants. A partir de 24 heures, la dissolution de C_3S s'accélère, permettant de précipiter davantage des hydrates aluminosilicates.

Il est important de noter que le système T1-Cit présente à 3 jours le pourcentage de silicium associé à la Stratlingite le plus élevé, tandis que le système contenant les trois adjuvants ajoutés simultanément présente le pourcentage le plus faible. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par RMN ^{27}Al pour ce système.

- Entre 3 et 14 jours :

La présence simultanée des trois adjuvants entraîne une diminution de la précipitation des hydrates sulfoaluminates et aluminosilicates. Cette décélération, observée durant les trois premiers jours de la réaction, s'explique par la diminution de la dissolution des phases aluminates et silicates anhydres.

Ensuite, entre 3 et 14 jours d'hydratation, la dissolution des phases de départ reprend, permettant ainsi la reprise de la précipitation de l'Ettringite. Ce retard, suivi d'une reprise de précipitation de cette dernière, est également observé en présence de citrate trisodique entre 3 et 10 jours, ainsi que dans le système T1-Li-Cit entre 10 et 14 jours d'hydratation.

Ces observations mettent en évidence l'effet retardateur du citrate trisodique sur la cinétique de dissolution des phases aluminates, ce qui influence par la suite la vitesse de précipitation de l'Ettringite. Pendant cette étape de l'hydratation, la présence de carbonate de lithium, seul ou combiné avec d'autres adjuvants, ralentit également la dissolution des phases silicates anhydres, notamment entre 3 et 10 jours. En présence d'autres adjuvants (T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic), cet effet persiste jusqu'à 14 jours d'hydratation.

En conséquence de cette diminution de la dissolution des aluminates (due au citrate trisodique) et des silicates anhydres (due au carbonate de lithium), les systèmes T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic montrent les pourcentages les plus faibles d'Al et de Si associés à la Stratlingite à 14 jours d'hydratation.

Les histogrammes (cf. Figure 137) montrent que les systèmes T1-Cit et T1-Bic présentent des avancements cinétiques similaires à 3 et 10 jours d'hydratation, avec des pourcentages très proches de phases aluminates et silicates anhydres résiduels.

Par ailleurs, aucun des systèmes avec adjuvants ne parvient à dépasser la consommation des phases anhydres dans le système de référence. En effet, si la consommation de C_3S en présence de bicarbonate de sodium s'accélère à partir de 14 jours, comparée au système T1-Cit, et se rapproche des pourcentages obtenus pour le système de référence, elle reste inférieure à celle du système de référence à toutes les échéances d'hydratation.

- Entre 14 et 28 jours :

Au cours de cette étape de l'hydratation, l'évolution cinétique du système T1-Bic se rapproche de celle du système T1, se caractérisant par une consommation quasi-totale des phases aluminates anhydres. Ces observations concordent avec les résultats de la DRX et des observations microscopiques. De même, dans le système T1-Cit, la consommation des aluminates anhydres est presque totale, laissant des pourcentages résiduels très faibles. En revanche, tous les systèmes contenant le carbonate de lithium présentent d'importants résidus de ces phases à 28 jours.

Ces résultats sont en accord avec l'étude réalisée précédemment par DRX (cf. Figure 126), mettant en évidence les signatures des phases aluminates anhydres (CA et CA_2) dans les trois systèmes contenant le carbonate de lithium, témoignant de la présence d'un résidu de ces derniers à 28 jours d'hydratation.

En particulier, les résidus des phases aluminates de départ à 14 et 28 jours sont plus importants en présence simultanée des trois adjuvants. Ces résultats confirment les observations précédentes de l'analyse par microsonde (cf. Figure 132), mettant en évidence un résidu significatif de ces phases à 14 jours dans le système T1-Li-Cit-Bic. Contrairement au système de référence, dont la réaction

d'hydratation ralentit significativement entre 14 et 28 jours, ce système ne semble pas avoir atteint un équilibre réactionnel à cette échéance. Il présente à 28 jours le pourcentage d'Al associé à l'Ettringite le plus important par rapport aux autres systèmes étudiés ainsi que le pourcentage d'Al associé aux AFm le plus faible. La réaction d'hydratation des phases aluminates se poursuit donc au-delà de 28 jours.

L'impact des adjuvants aux longues échéances s'étend également sur la cinétique d'hydratation des phases silicates. Le bicarbonate de sodium se distingue particulièrement en permettant d'atteindre des pourcentages de silicium, associés aux phases anhydres et hydratées, les plus proches de ceux obtenus pour le système de référence. En revanche, pour tous les autres systèmes, des résidus plus ou moins importants de C_2S et C_3S persistent à 28 jours. Parmi ces systèmes, le système T1-Li-Cit-Bic présente les résidus les plus importants, témoignant d'une moindre consommation des phases silicates aux longues échéances. En conséquence, ce système présente à 28 jours, les pourcentages d'Al et de Si associés à la Stratlingite et aux C-A-S-H les plus faibles.

- Entre 28 et 56 jours :

Au vu du résidu important de phases aluminates anhydres à 14 et 28 jours (cf. Figure 137), l'hydratation du système T1-Li-Cit-Bic a été suivie jusqu'à 56 jours dans l'objectif de savoir s'il arrive à atteindre l'équilibre réactionnel à cette échéance (cf. Tableau 28). Contrairement au système de référence dont les réactions se stabilisent entre 14 et 28 jours, le système T1-Li-Cit-Bic montre une évolution importante des phases anhydres et hydratées jusqu'à 56j. Pendant cette étape de la réaction, ce système continue à consommer les phases aluminates et silicates résiduelles pour précipiter principalement les AFm (48,3% d'Al), la Stratlingite (57,9% de Si) et les C-A-S-H (21,3% de Si). La décomposition de l'Ettringite continue également et on note une baisse du pourcentage d'Al qui lui est associé de 3,8% entre 14 et 28 jours et de 6% entre 28 et 56 jours. A l'exception de CA_2 , les phases anhydres ne sont pas totalement consommées même après 56 jours d'hydratation et on note un résidu de CA, de C_3S et de C_2S .

Par ailleurs, ces modifications cinétiques ont des conséquences sur les performances mécaniques des systèmes étudiés à l'état durci. Pour évaluer ces impacts, des études complémentaires ont été réalisées.

I.8 Les impacts sur la macrostructure

Comme évoqué précédemment, le processus d'hydratation conduit à la formation des phases hydratées et permet d'avoir une matrice solide et résistante^{5,37,41,202}. Les changements cinétiques, en

fonction des adjuvants ajoutés, influencent directement les propriétés mécaniques des mortiers, notamment leurs variations dimensionnelles et leurs résistances à la flexion et à la compression.

Dans le cadre de cette étude, les variations dimensionnelles des éprouvettes (40 mm x 40 mm x 160 mm) des six systèmes ont été examinées en fonction du temps d'hydratation, entre 8 heures à 28 jours.

Ces variations (exprimées en mm/m) sont estimées en mesurant la longueur de l'éprouvette à différentes échéances d'hydratation et en la comparant par rapport à une valeur initiale. Il faut noter que les éprouvettes ont été préparées suivant le même protocole décrit précédemment pour le système de référence (cf. chapitre III§IV.3), puis conservées dans des conditions endogènes pour éviter la carbonatation et l'évaporation de l'eau.

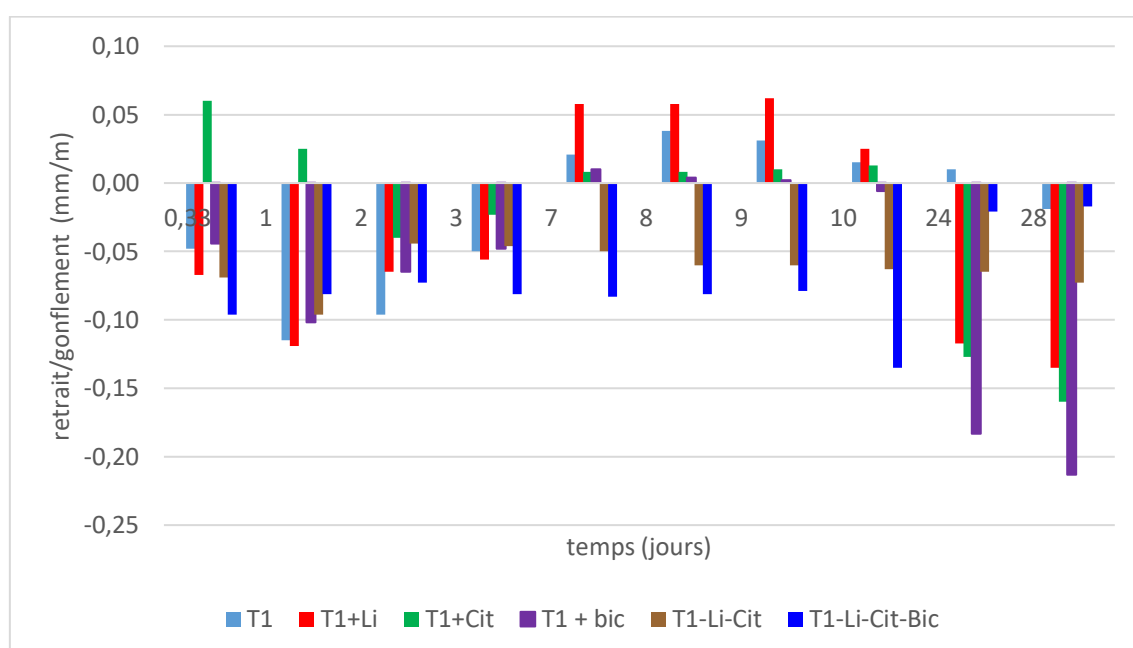


Figure 138 : Variations dimensionnelles en mm/m dans les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic en fonction du temps d'hydratation

La présence de carbonate de lithium ou de bicarbonate de sodium (ajoutés individuellement) entraîne un retrait initial proche de celui du système T1. Comme pour le système de référence, ce retrait est suivi d'une expansion pendant la première semaine d'hydratation, puis d'un deuxième retrait à partir de 10 jours. Il faut noter que l'intensité de ce retrait est plus marquée dans le système T1-Bic, dépassant -0,2 mm/m à 28j.

D'autre part, l'ajout de citrate trisodique induit une expansion dès 8 heures d'hydratation, grâce à la précipitation de l'Ettringite (29,1% d'Al à 12h), ce qui compense en grande partie le retrait initial et entraîne des variations dimensionnelles positives. A partir de 24h, un retrait survient en raison de la décomposition de l'Ettringite pour former des AFm et des hydrates aluminosilicates. Ensuite, entre 2 et 10 jours, une deuxième expansion se produit parallèlement au ralentissement de la réaction d'hydratation et la reprise de précipitation de l'Ettringite. Enfin, lorsque les phases de départ sont

complètement consommées, l'Ettringite se décompose pour former des AFm et des hydrates aluminosilicates, ce qui entraîne un retrait considérable par rapport à la référence. Ce retrait est accentué par le processus de séchage.

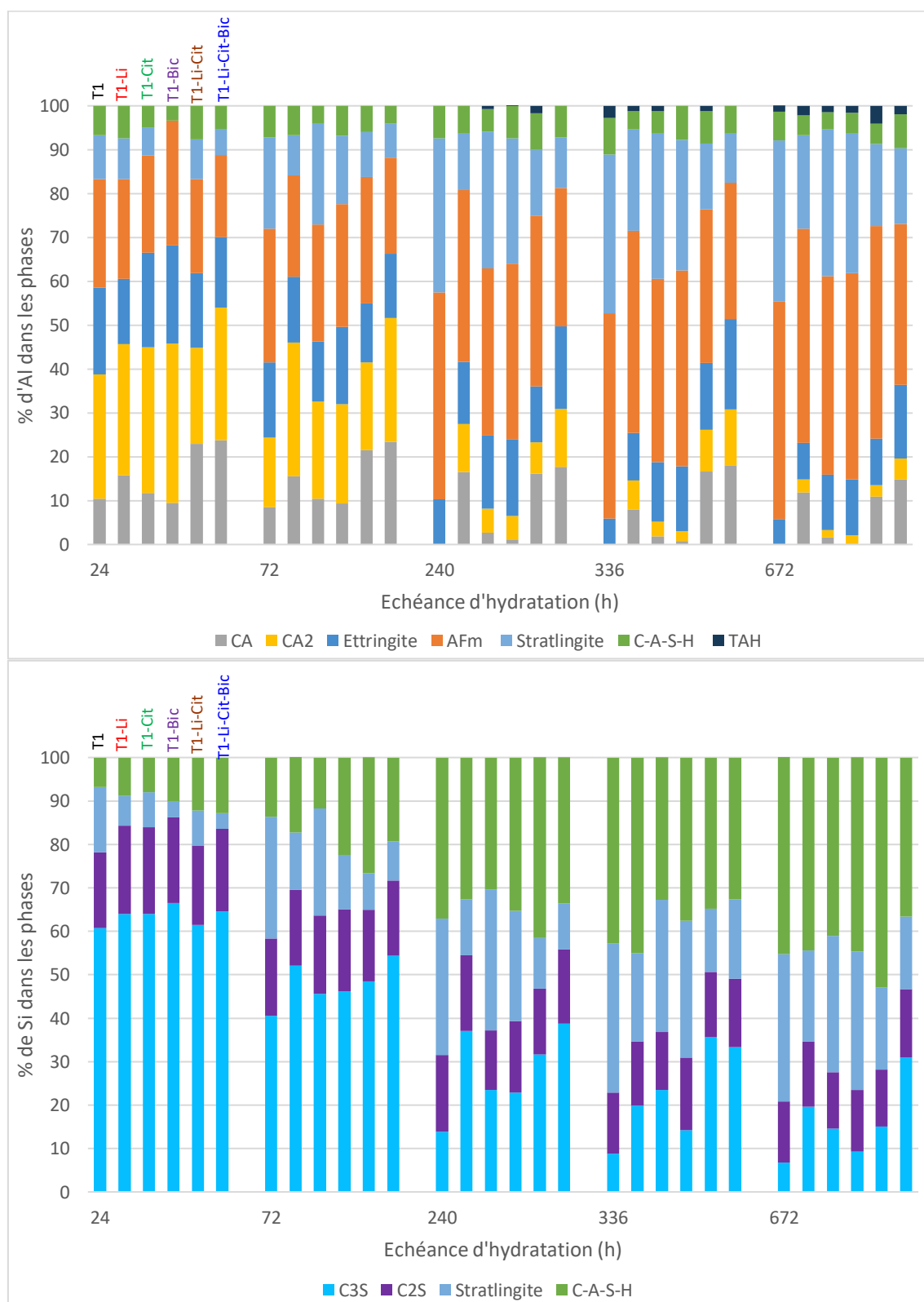


Figure 139 : Pourcentages d'aluminium (a) et de silicium (b) dans les phases anhydres et hydratées obtenus par RMN entre 24 heures et 28 jours pour les systèmes T1, T1-Li, T1-Cit, T1-Bic, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic

Les résultats obtenus montrent que la combinaison de deux ou trois adjuvants entraîne un retrait initial plus important que celui du système T1, notamment pour le système T1-Li-Cit-Bic. Bien que la quantité des hydrates formés soit inférieure à celle de la référence, le retrait est légèrement compensé entre 24h et 2 jours. Cette expansion peut être expliquée par le ralentissement de l'hydratation et la présence d'un résidu important de phases aluminates et silicates anhydres, occupant plus d'espace que les hydrates, ce qui permet de s'opposer à la contraction de le Chatelier²⁰³.

Entre 2 et 9 jours, les deux systèmes présentent des faibles variations dimensionnelles. Ensuite, à partir de 9 jours, un deuxième retrait est observé en raison de la consommation importante des phases aluminates et silicates anhydres, ainsi que de la décomposition de l'Ettringite pour précipiter davantage des AFm, des C-A-S-H et de faibles quantités de Stratlingite. Il faut noter que les valeurs de retrait obtenues pour le système T1-Li-Cit à 28j (-0,073 mm/m) sont inférieures à celles des systèmes T1-Li et T1-Cit (respectivement -0,135 mm/m et -0,160 mm/m à 28j).

Par ailleurs, dans le système T1-Li-Cit-Bic, la présence d'un résidu important de phases anhydres et de quantité notable d'Ettringite (cf. Figure 139) semble compenser le retrait et stabiliser les variations du système à 28 jours (-0,017 mm/m) à des valeurs proches de celle du système de référence (-0,019 mm/m). Cette observation peut également s'expliquer par le changement de porosité et de la matrice cimentaire du système durci en présence simultanée des trois adjuvants (cf. Figure 127). Il est important de noter que la reproductibilité de la méthode de suivi des variations dimensionnelles n'a pas été vérifiée. Des investigations plus approfondies sont nécessaires pour valider la cohérence de ces résultats.

En plus du suivi des variations dimensionnelles, les résistances mécaniques en flexion et en compression ont été mesurées pour tous les systèmes avec adjuvants pendant les 28 jours d'hydratation et comparées à la référence.

En présence de carbonate de lithium (ajouté seul), la résistance à la flexion (cf. Figure 140) augmente très significativement dès 2 heures, dépassant nettement les valeurs obtenues pour le système de référence. Contrairement aux systèmes T1 et T1-Li, le système T1-Cit montre des valeurs de résistance inférieures à 1 MPa à 2h et 4h. Cependant, à partir de 24h, la résistance augmente significativement permettant de dépasser les valeurs obtenues pour le système T1. A partir de 3 jours, la différence est de plus en plus significative et on note une résistance de 8,8 MPa à 28 jours pour le système T1-Cit contre 6,8 MPa pour le système T1 et 5,9 MPa pour le système T1-Li.

D'autre part, l'ajout de bicarbonate de sodium induit une résistance quasi-identique à celle du système T1 aux deux premières heures. Bien qu'une augmentation de la résistance est observée entre 4h et 10

jours, les valeurs restent légèrement inférieures à celles de la référence. Toutefois, une résistance équivalente à celle de la référence est atteinte à partir de 14 jours et maintenue à 28 jours.

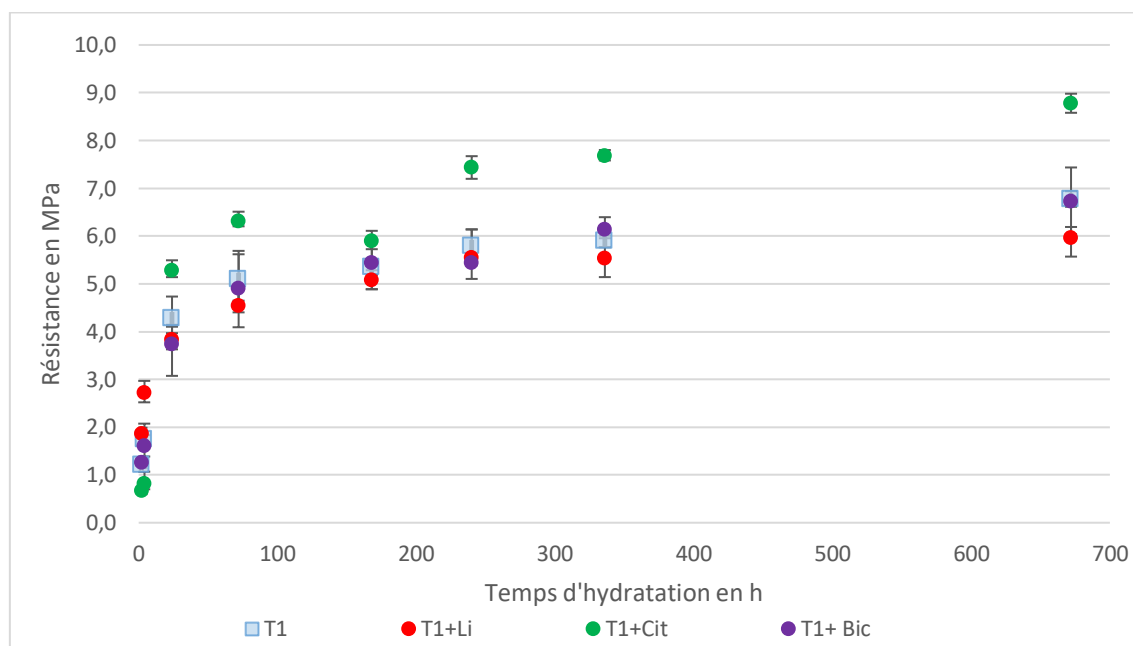


Figure 140 : Module de flexion des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit et T1-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

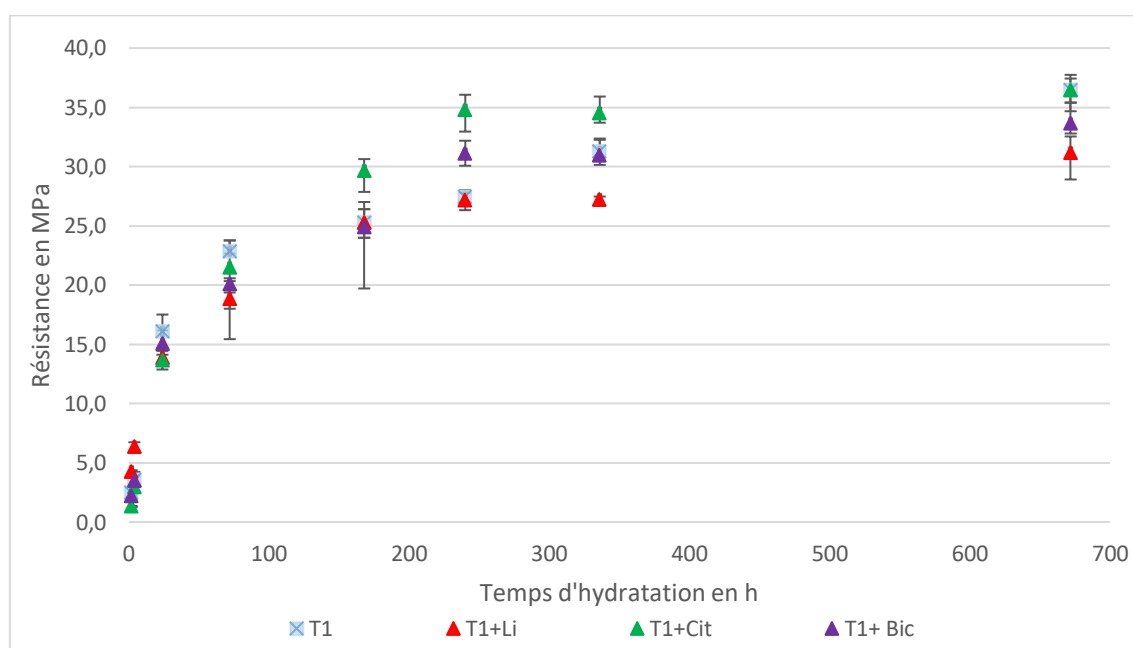


Figure 141 : Module de compression des systèmes T1, T1-Li, T1-Cit et T1-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

Les résultats des mesures de la résistance à la compression montrent une concordance avec les profils précédents de l'évolution de la résistance à la flexion mesurée pour les trois systèmes avec ajout individuel des adjuvants.

L'ajout de carbonate de lithium, qui favorise une précipitation importante des AFm et de l'Ettringite (cf. Tableau 24), permet d'obtenir une forte résistance initiale. Cependant, après 24 heures, la

cinétique ralentit par rapport au système T1, entraînant une baisse progressive de la résistance à la compression par rapport à ce dernier. Contrairement au système T1-Li, le système T1-Cit présente une faible précipitation initiale des hydrates sulfoaluminates, notamment des AFm (2,2% d'Al), ce qui affaiblit la résistance à la compression aux premières échéances (2 et 4 heures). Cependant, dès que la réaction d'hydratation s'accélère, la résistance commence à augmenter rapidement et dépasse les valeurs obtenues pour le système T1 entre 7 et 14 jours, pour finalement atteindre des résistances quasiment comparables à 28 jours⁷⁸.

Par ailleurs, le bicarbonate de sodium permet d'avoir des pourcentages d'Al attribué à l'Ettringite aux AFm proches de celle du système T1, ce qui se traduit par des valeurs de résistance presque équivalentes au début de l'hydratation. Ensuite, aux longues échéances, le système T1-bic présente des pourcentages de Si attribués à la Stratlingite et aux C-A-S-H proches de ceux de la référence (cf. Figure 139), ce qui lui permet d'atteindre des valeurs de résistance proches de celles du système T1, même en présence d'un très faible résidu de CA₂ à 28 jours^{70,72,77}.

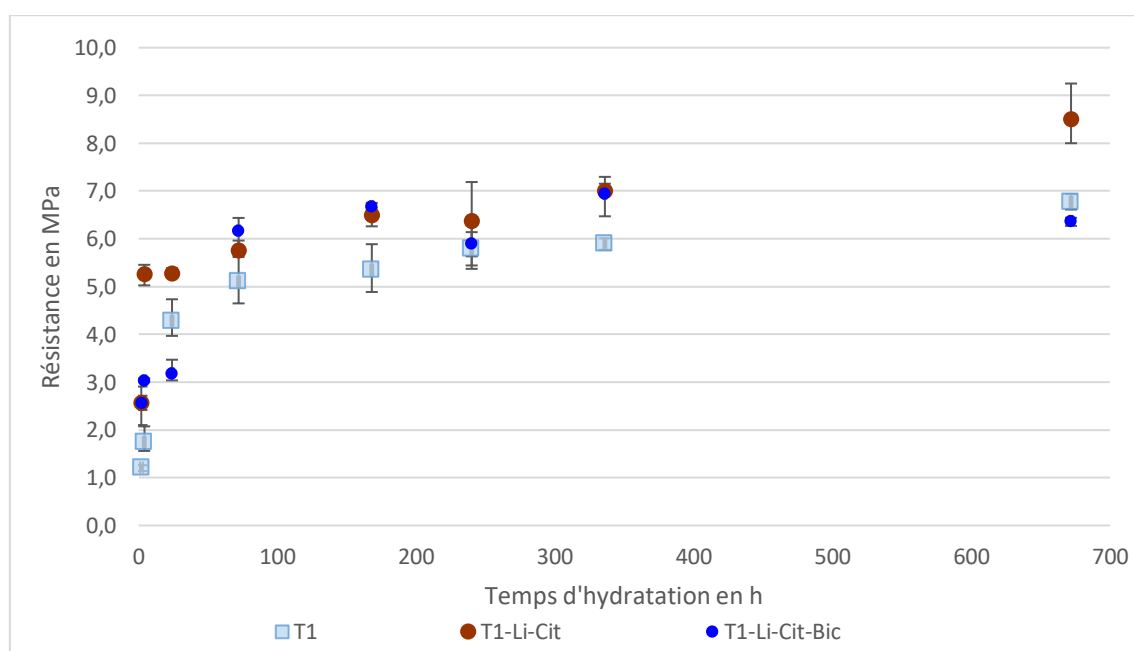


Figure 142 : Module de flexion des systèmes T1, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

Les résistances mécaniques en flexion et en compression ont également été mesurées pour les systèmes T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic pendant les 28 jours d'hydratation, et comparées à la référence.

La résistance à la flexion augmente très significativement dès 2h dans les deux systèmes, dépassant les valeurs obtenues pour le système de référence, notamment à 4h où l'on note une augmentation de 3,5 MPa en présence des deux adjuvants par rapport à la référence. Ensuite, dans le système T1-Li-Cit, la résistance augmente lentement entre 4h et 14j, puis une deuxième montée est observée à partir de 14j pour atteindre 8,5 MPa à 28j, soit 1,8 MPa de plus que le système T1.

En revanche, en présence simultanée des trois adjuvants, un ralentissement de la réaction à 24 heures entraîne une baisse de résistance par rapport au système T1. Toutefois, la reprise de consommation des phases anhydres (aluminates et silicates) et de la précipitation de l'Ettringite, des AFm et des faibles quantités des hydrates aluminosilicates, permet au système T1-Li-Cit-Bic de remonter rapidement en résistance mécanique. Néanmoins, cette résistance reste légèrement plus faible en présence des trois adjuvants par rapport à la référence à 28 jours.

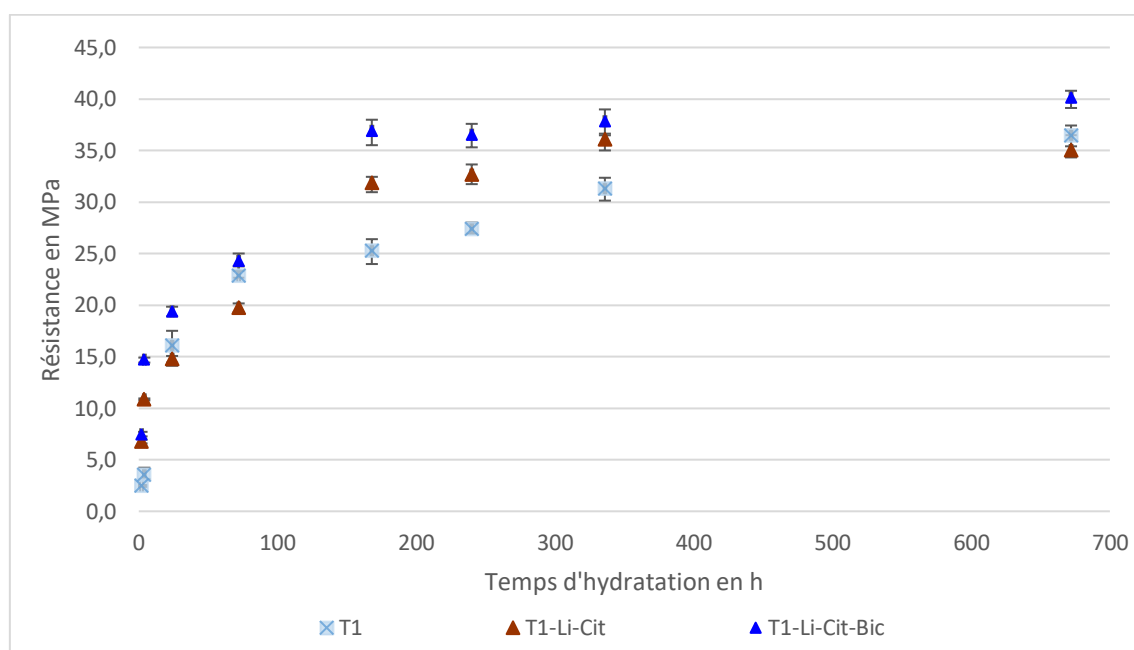


Figure 143 : Module de compression des systèmes T1, T1-Li-Cit et T1-Li-Cit-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

La résistance à la compression augmente très rapidement en présence des deux ou trois adjuvants pour dépasser celle du système T1, et on note un écart de 11,2 MPa à 4h pour le système T1-Li-Cit-Bic. Ces valeurs s'expliquent par la précipitation d'une quantité importante d'Ettringite à 2h et la formation dès 4h de la Stratlingite et des C-A-S-H.

Dans le système T1-Li-Cit, la baisse de la réactivité des phases anhydres et la diminution des quantités des hydrates formés entraînent une diminution de la résistance à la compression par rapport au système de référence entre 24h et 3 jours. Ensuite, la décomposition de l'Ettringite pour former des phases AFm ainsi que la consommation de C_3S pour former des hydrates aluminosilicates (principalement des C-A-S-H) se traduit par une augmentation de la résistance mécanique du système T1-Li-Cit qui dépasse les valeurs obtenues pour le système entre 7 et 14 jours pour enfin avoir des résistances similaires à la référence à 28 jours.

En présence des trois adjuvants, l'écart par rapport à la référence diminue parallèlement avec le ralentissement de la réaction dans le système T1-Li-Cit-Bic. A partir de 3j, une nouvelle augmentation de la résistance en compression est observée et les valeurs obtenues en présence des trois

modificateurs restent supérieures à la référence. Enfin, entre 10 et 28 jours, l'évolution de la résistance mécanique devient de plus en plus lente et contrôlée par la vitesse de précipitation des hydrates aluminosilicates. Bien que les pourcentages d'Al attribués aux hydrates sulfoaluminates et de Si attribués aux hydrates aluminosilicates soient inférieurs à ceux de la référence à 28 jours, la résistance mécanique en compression est légèrement supérieure à celle du système T1.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'évolution de la résistance mécanique en présence simultanée des trois adjuvants, notamment :

- Une microstructure plus dense : comme observé par microscopie (cf. Figure 127), même avec de moindres quantités d'hydrates, la structure obtenue est plus dense et homogène, ce qui peut améliorer la résistance mécanique.
- Une meilleure distribution des hydrates : la distribution des hydrates formés (cf. Figure 132) est plus uniforme dans le système T1-Li-Cit-Bic, ce qui renforce la microstructure et améliore la résistance globale.
- Un effet de compacité : même en présence d'un résidu important de phases anhydres à 28 jours, un effet de compacité des particules pourrait être présent, réduisant la porosité et augmentant la densité du système durci, ce qui permettrait d'avoir une meilleure résistance mécanique²².

I.9 Bilan de l'étude de l'impact des adjuvants sur l'hydratation du système durci

L'objectif de cette étude était d'explorer l'impact de l'ajout de trois adjuvants, individuellement ou en deux combinaisons différentes, sur les propriétés microstructurales ainsi que la cinétique d'hydratation du système ternaire T1. Une approche multi-techniques a été employée pour étudier les changements induits par les adjuvants.

Dans un premier temps, les diffractogrammes des cinq systèmes modifiés ont été comparés à la référence. Cette analyse a permis d'identifier les changements relatifs aux phases cristallines, notamment les AFm, suite à l'ajout des adjuvants.

Ensuite, une étude microscopique a été menée sur les échantillons des systèmes modifiés à l'échéance de 14 jours pour examiner les microstructures. Cette analyse a permis d'étudier les modifications de la morphologie des hydrates, leur répartition dans la matrice cimentaire en fonction des adjuvants ajoutés, ainsi que l'évolution de la densité apparente de la matrice durcie. Les observations microscopiques ont révélé des différences significatives entre les systèmes modifiés et la référence, mettant en évidence l'influence des adjuvants sur la microstructure du ciment hydraté.

En complément de la microscopie, une analyse par microsonde a été également conduite sur le système contenant les trois adjuvants ajoutés simultanément. Cette analyse avait pour objectif de visualiser la répartition des anhydres résiduels et des hydrates dans la matrice durcie et de la comparer à celle du système T1 de référence.

Enfin, la RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si a été utilisée pour suivre l'évolution des environnements chimiques des anhydres et hydrates au cours de l'hydratation. Cette étude a permis d'examiner les changements touchant la structure locale des hydrates et de suivre leur évolution au fil du temps, complétant ainsi les données obtenues par DRX et microscopie.

La combinaison des résultats des différentes techniques d'analyse a permis de dresser un tableau regroupant l'effet des adjuvants sur les propriétés microstructurales du système ternaire.

Système		T1-Li	T1-Cit	T1-Bic	T1-Li-Cit	T1-Li-Cit-Bic
Méthode		Observations par rapport à la référence				
DRX	3 jours	- Signal relativement important d'anhydrite	- Compositions similaires	- Compositions similaires	- Signal relativement important d'anhydrite	- Signal relativement important d'anhydrite
	28 jours	- Résidu de CA et CA_2 - Plusieurs types d'AFm	- Plusieurs types d'AFm	- Plusieurs types d'AFm	- Résidu de CA et CA_2 - Plusieurs types d'AFm	- Résidu de CA et CA_2 - Plusieurs types d'AFm
MEB	14 jours	- Grandes plaquettes - Faible densité	- Germes d'hydrates - Densité élevée	- Grandes plaquettes - Très faible densité	- Plaquettes couvertes de germes d'hydrates	- Germes d'hydrates - Densité très élevée
RMN ^{27}Al	3 jours	- Faible signal de Stratlingite	- Signal important de Stratlingite	- Faible signal de Stratlingite	- Faible signal de Stratlingite	- Faible signal de Stratlingite
	28 jours	- Signal important d'Ettringite - Résidu de CA et CA_2	- Signal important d'Ettringite - Faible résidu de CA et CA_2	- Signal important d'Ettringite - Très faible résidu de CA_2	- Signal important d'Ettringite - Résidu de CA et CA_2	- Signal très important d'Ettringite - Résidu important de CA et CA_2
RMN ^{29}Si	3 jours	Faible signal de Stratlingite et des C-A-S-H	Signal important de Stratlingite et des C-A-S-H	Spectres similaires	Faible signal de Stratlingite et des C-A-S-H	Faible signal de Stratlingite et des C-A-S-H
	28 jours	Faible signal de Stratlingite et des C-A-S-H	Spectres similaires	Spectres similaires	Faible signal de Stratlingite et des C-A-S-H	Faible signal de Stratlingite et des C-A-S-H

Tableau 29 : Comparaison des différences microstructurales touchant le système ternaire en fonction des adjuvants ajoutés : Approche par DRX, MEB et RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si

Dans un deuxième temps, les pourcentages d'aluminium et de silicium attribués aux phases anhydres et hydratées (aluminates, silicates, sulfoaluminates et aluminosilicates) des différents systèmes ont été déterminés grâce à la simulation des spectres RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si .

Ensuite, une évaluation et une comparaison des propriétés macroscopiques des systèmes modifiés durcis par rapport à la référence ont été réalisées grâce au suivi des variations dimensionnelles et à la mesure des résistances mécaniques à la flexion et à la compression.

A la lumière des résultats obtenus, les conclusions suivantes ont été tirées pour les systèmes examinés :

- Effet du carbonate de lithium :

Les diffractogrammes mettent en lumière un changement de composition du système ternaire hydraté en présence de carbonate de lithium. De plus, les observations microscopiques témoignent d'une baisse de densité par rapport à la référence, en raison de la taille plus importante des plaquettes d'hydrates.

L'étude cinétique des premières heures de l'hydratation a montré une accélération initiale de la réaction (cf. chapitre IV§II). Cependant, cette réactivité initiale intense s'avère défavorable à l'hydratation aux longues échéances, entraînant une baisse des pourcentages de Si attribués aux phases aluminosilicates hydratées et la persistance d'un résidu de phases aluminates anhydres, témoignant d'une diminution de la réactivité du système. En conséquence, les résistances mécaniques obtenues en flexion et en compression sont plus faibles par rapport à la référence à 28 jours.

- Effet du bicarbonate de sodium :

Conventionnellement utilisé comme activateur alcalin, cet adjuvant permet de précipiter l'Ettringite et les AFm pendant les premières 24h. Ensuite, la dissolution des phases silicates anhydres permet de déclencher, à partir de 24h, la précipitation des hydrates aluminosilicates.

A partir de 3 jours d'hydratation, l'avancement cinétique du système T1-Bic se rapproche de celui du système T1 et on note une dissolution quasi-intégrale des phases aluminates anhydres et des pourcentages de Si attribués aux phases silicates résiduelles proches de ceux de la référence à 28 jours.

Néanmoins, nous observons quelques différences au niveau des quantités d'hydrates formées à 28 jours. Les pourcentages d'Al dans les AFm, de Si dans la Stratlingite et les C-A-S-H sont inférieurs aux valeurs obtenues pour le système T1, contrairement à l'Ettringite dont la quantité résiduelle à 28j est de 12,7% d'Al en présence de bicarbonate de sodium, soit 7% d'Al de plus que le système T1. Il faut noter que ces résultats sont en accord avec l'étude menée par Wang et al.⁷⁷, démontrant qu'une

quantité plus importante d'Ettringite est obtenue en présence de cet adjuvant. Ces résultats sont également en accord avec l'étude réalisée par DRX ainsi que les observations microscopiques.

Il est important de noter que les différences de réactivités observées n'empêchent pas d'atteindre des résistances mécaniques similaires à celles du système T1 aux longues échéances.

- Effet du citrate trisodique :

L'étude par RMN du ^{27}Al et du ^{29}Si du système T1-Cit a montré des changements de la cinétique d'hydratation des phases aluminates et silicates. Comme montré par l'étude de Cody et al.⁸¹, le citrate trisodique agit comme retardateur de prise en complexant les ions calcium et aluminium à la surface des grains anhydres au début de l'hydratation. Les complexes formés limitent la réactivité des phases anhydres, conduisant à un ralentissement de la réaction.

De plus, la présence de citrate trisodique favorise la formation d'hydrates de plus petite taille, donnant une microstructure plus dense. Il faut noter que, les pourcentages de Si attribués à la Stratlingite et aux C-A-S-H se rapprochent de ceux de la référence aux longues échéances, et que malgré la précipitation réduite des AFm, les performances mécaniques en flexion et en compression sont comparables à la référence.

- Effet de présence simultanée de carbonate de lithium et de citrate trisodique :

L'étude par DRX montre une similarité de composition dans les systèmes T1-Li et T1-Li-Cit, notamment à 28 jours d'hydratation. Néanmoins, des différences de microstructure sont observées par microscopie. Une matrice hybride associant les caractéristiques des deux systèmes (T1-Li et T1-Cit) est observée (plaquettes d'hydrates recouvertes de germes de taille réduite) conférant à la matrice durcie une densité plus importante par rapport au système T1-Li et à la référence.

L'impact du citrate trisodique est observé pendant les premières minutes qui suivent le gâchage, un temps ouvert de plusieurs minutes comparable à celui du système T1-Cit est obtenu pour ce système. Ensuite, comme constaté en présence de carbonate de lithium seul, une accélération de l'hydratation est observée pendant les premières heures de la réaction. Toutefois, comme observé pour le système T1-Li, l'accélération initiale de la réaction est défavorable à l'hydratation du système à long terme. Le pourcentage résiduel de phases silicates anhydres est plus important, témoignant d'une moindre réactivité. Bien que le pourcentage de Si attribué à la Stratlingite soit plus faible à 28 jours, la présence de carbonate de lithium semble favoriser la précipitation des C-A-S-H qui voient leurs pourcentages augmenter par rapport à la référence ce qui conduit à des valeurs de résistance mécanique en compression légèrement inférieures de celles de la référence à 28 jours.

- Effet de présence simultanée des trois adjuvants :

L'ajout simultané des trois adjuvants étudiés précédemment avait pour objectif d'évaluer leur influence sur la chimie d'hydratation et la microstructure résultante. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux des études de l'ajout individuel de chaque adjuvant, afin d'identifier les éventuelles synergies ou interactions entre ces derniers.

En se basant sur les analyses réalisées, il est possible de formuler les conclusions suivantes :

- Comme constaté lors de l'ajout de carbonate de lithium et de citrate trisodique, la chimie globale du système hydraté et la nature des phases mise en évidence par DRX et RMN se rapprochent de celles observées en cas d'ajout de carbonate de lithium seul.
- Les observations microscopiques ont montré une structure très condensée dans laquelle des germes d'hydrates couvrent les phases anhydres résiduelles ainsi que les hydrates cristallisés. Il faut noter que la densité apparente est plus importante par rapport au système T1-Li-Cit.
- L'analyse cartographique d'un échantillon hydraté 28 jours par microsonde électronique montre une répartition spatiale homogène des phases hydratées autour des grains des phases de départ. La segmentation en fonction de la concentration des éléments montre un gradient de concentration d'hydrates autour des grains anhydres résiduels.

Dans un deuxième temps, l'étude par RMN a montré une prédominance de l'effet accélérateur du carbonate de lithium et du bicarbonate de sodium à jeune âge. Bien que leurs quantités soient faibles, cette précipitation précoce des C-A-S-H permet au système d'acquérir des performances mécaniques supérieures au système T1. Entre 12h et 3j lorsque la dissolution des phases aluminates et silicates anhydres est très fortement ralentie, la décomposition de l'Ettringite approvisionne le système en ions (aluminium, sulfate) et en eau permettant la poursuite de précipitation des AFm et de faibles quantités d'hydrates aluminosilicates.

Comme observé en présence de carbonate de lithium (T1-Li et T1-Li-Cit), un résidu important de phases aluminates anhydres est obtenu à 28 jours dans le système T1-Li-Cit-Bic. Bien que les phases anhydres ne soient pas totalement consommées, les performances mécaniques continuent à augmenter par rapport à la référence à 28 jours. Cette amélioration de la résistance mécanique semble être principalement due à un effet physique résultant d'un meilleur remplissage intergranulaire. En effet, d'un point de vue mécanique, la présence de phases anhydres résiduelles ne semble pas limiter les performances, mais plutôt contribuer positivement à la résistance globale grâce aux germes d'hydrates favorisant une meilleure cohésion et renforçant la structure globale du matériau.

Chapitre V. Conclusion

Depuis le début du vingtième siècle, la formulation des liants à prise rapide s'est appuyée sur l'utilisation du ciment alumineux en différentes proportions. L'hydratation de ces liants a depuis fait l'objet de nombreuses études et caractérisations structurales^{7,40}. En effet, le CAC est couramment associé à des sources de sulfates de calcium, tels que le gypse ou l'anhydrite, pour produire de l'Ettringite⁴⁸, ou encore mélangé avec des liants riches en silicium, comme le ciment Portland^{41,52,202}, afin de précipiter des hydrates aluminosilicates¹⁰². Ces mélanges visent à réguler le dégagement initial de chaleur lors des premières heures de l'hydratation, tout en préservant la réactivité du mélange de liants à long terme, grâce à la formation des hydrates aluminosilicates³⁹. Les propriétés mécaniques de chaque nouvelle formule sont contrôlées à l'aide de tests normalisés parfaitement maîtrisés comme la microcalorimétrie, les mesures du temps de prise par ultrasons, et les mesures de performances mécaniques (compression, flexion). Toutefois, ces techniques s'appliquent à une large gamme de systèmes, même les plus complexes, et permettent d'évaluer les propriétés d'un matériau sans nécessairement expliquer l'origine du développement de ses performances mécaniques. Parallèlement, de nombreuses techniques de caractérisation structurale, telles que RMN et la DRX, sont utilisées depuis plusieurs décennies pour examiner les matrices cimentaires et éclaircir les modifications microscopiques induites par la formulation dès le début de l'hydratation.

C'est dans ce contexte que notre travail s'inscrit et nous avons utilisé les techniques de RMN du solide pour identifier et quantifier l'ensemble des phases présentes.

La spectroscopie RMN ²⁷Al haute résolution solide à très haut champ magnétique s'est révélée très importante pour suivre la cinétique réactionnelle et l'évolution structurale. Cette technique est parfaitement adaptée à la caractérisation d'échantillons post-mortem, étant donné que les phases aluminates jouent un rôle majeur dans l'hydratation du système. L'aluminium-27, 100% abondant, est un noyau quadripolaire très sensible. Les développements théoriques et instrumentaux, notamment les spectromètres à haut champ, ont généré d'énormes gains en sensibilité et en résolution. Les expériences MQ-MAS utilisent le caractère quadripolaire de ²⁷Al pour distinguer ses différents environnements dans des cartes 2D, et les techniques de double résonance ¹H-²⁷Al permettent d'éditer spécifiquement les aluminiums à proximité de protons.

Pour commencer l'étude, un système ternaire T1 constitué de CAC, de ciment Portland blanc et d'anhydrite a été sélectionné. L'analyse complète de ce système par DRX, EPMA et RMN a été réalisée et a permis d'identifier et de quantifier chacune des phases présentes : CA, CA₂, C₃S, C₂S et C₃A. Par simulation rigoureuse des spectres RMN ²⁷Al et ²⁹Si, la signature spectrale de chaque phase a été identifiée afin de pouvoir suivre son évolution lors de l'hydratation. Chacune de ces phases a une réactivité propre et apporte au système les éléments à l'origine de la formation des hydrates.

L'obtention d'échantillons post-mortem stables et hydratés à très jeunes âges est une étape cruciale pour cette étude. Dans ce contexte, un protocole de stoppage de l'hydratation court, efficace et reproductible a été développé. Ce protocole permet l'étude par RMN des échantillons échelonnés de quelques heures au début de la réaction (2, 4 et 12h). L'utilisation conjointe de la DRX et de plusieurs techniques de RMN haute résolution a permis d'identifier les phases formées au cours de l'hydratation : Ettringite, AFm, Stratlingite et C-A-S-H. En appliquant un certain nombre de contraintes et d'hypothèses, nous avons simulé de façon rigoureuse l'ensemble des spectres RMN, permettant ainsi d'obtenir les pourcentages d'aluminium et de silicium attribués à chaque phase présente à chaque échéance. Nous avons donc établi la cinétique de consommation d'Al et de Si dans les phases de départ, ainsi que leur précipitation dans les phases hydrates. Il apparaît clairement que les phases aluminates du CAC commencent à réagir presque instantanément, permettant en présence des sulfates de l'anhydrite, la précipitation très rapide d'Ettringite et d'AFm. Ces phases sont responsables du phénomène de prise rapide et confèrent au système ternaire des performances mécaniques précoces. Ces réactions génèrent d'importants dégagements de chaleur et permettent la rigidification du matériau. La dissolution des silicates issues du Portland n'intervient que dans un second temps, après 12h d'hydratation. C'est à ce moment-là que les phases hydrates alumino-silicatées commencent à précipiter, donnant ainsi les propriétés mécaniques finales du matériau. La Stratlingite, composé lamellaire riche en aluminium, joue un rôle prépondérant dans le développement des résistances à long terme, et les C-A-S-H finissent de consolider le système, malgré des concentrations plus faibles. Il est important de noter le rôle particulier de l'Ettringite dans ce système. Cette phase précipite presque instantanément du fait de la présence initiale en solution d'importantes quantités d'eau, d'aluminium, de calcium et de sulfate. En plus d'être responsable de la prise rapide, elle joue le rôle de réservoir pour ces différents éléments et se décompose lorsque la solution en est appauvrie, permettant ainsi la poursuite de la précipitation d'AFm et de phases alumino-silicatées.

Dans la suite de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'effet de 3 adjuvants couramment utilisés : le carbonate de lithium, le citrate trisodique et le bicarbonate de sodium. L'utilisation de ces adjuvants a toujours pour objectif d'optimiser les caractéristiques du système en termes de temps de prise, rhéologie et résistances chimiques et mécaniques. Ils sont qualifiés d'accélérateurs ou de retardateurs de prise. Nous avons ajouté ces adjuvants individuellement à notre mélange ternaire T1 et reproduit les mêmes études pour établir les cinétiques de dissolution et précipitation des différentes phases. Les analyses ont révélé que l'ensemble des adjuvants testés conduisent à la formation des mêmes types de phases hydratées, mais avec des cinétiques de précipitation et des pourcentages différents. Si les effets d'accélérateur ou de retardateurs de prise dans les premières minutes (temps ouvert) sont bien mis en évidence par propagation d'onde acoustique, nos mesures par DRX et RMN

(^{27}Al et ^{29}Si) indiquent aussi que leur influence se retrouve jusque dans les proportions des phases formées à 28 jours.

Le carbonate de lithium a ainsi pour effet de favoriser la précipitation des phases alumino-silicates qui apparaissent dès les premières heures d'hydratation. Ces phases intensifient la rigidification du matériau et participent au développement précoce des résistances mécaniques. Toutefois, sur le long terme, elles semblent ralentir la dissolution des phases CA et CA_2 , toujours présentes même après 28 jours d'hydratation. De son côté, le citrate trisodique joue bien le rôle de retardateur et semble ralentir la précipitation des AFm. Cet effet s'atténue après environ 10 heures d'hydratation et les réactions se succèdent ensuite comme dans le système T1. Toutefois, ce décalage en temps aura permis aux ions de diffuser dans la solution, altérant considérablement la répartition des phases hydrates. Enfin, le bicarbonate de sodium accélère encore la précipitation d'Ettringite et d'AFm qui rigidifient le système en quelques minutes. Cependant, il joue aussi un rôle négatif en limitant la dissolution des anhydres silicatés et en retardant significativement la précipitation des hydrates alumino-silicatés.

Dans le but d'élargir notre compréhension de la cinétique d'hydratation d'une mortier industriel, l'effet de l'ajout simultané de deux et trois adjuvants au système ternaire a été étudié. Le citrate trisodique impose son effet retardateur initial en retardant la prise et limitant la précipitation des AFm dans les premières minutes. Toutefois, cet impact sur les AFm semble être limité par la présence du bicarbonate de sodium qui a un effet antagoniste. L'effet du carbonate de lithium se retrouve quant à lui dans la précipitation précoce de phases alumino-silicatées, dont on détecte la présence dès 4 heures d'hydratation. Là encore, cet effet est limité par la présence du carbonate de sodium.

Globalement, les successions de réactions sont sensiblement modifiées, ce qui aboutit à 28 jours, à un matériau différent de celui obtenu à partir du mélange T1, tant du point de vue composition chimique que microstructure. Une partie non négligeable des produits de départ n'a pas réagi dans ce système. De plus, les phases hydrates aluminosilicatées présentent des teneurs en silicium inférieures à celles observées dans le système T1. En revanche, l'Ettringite est présente en quantité plus importante dans ce système, notamment à 28 jours d'hydratation.

Côté microstructure, on observe une quantité importante de germes d'hydrates de petite taille couvrant totalement les plaquettes et créant ainsi une matrice de faible porosité et de densité apparente forte. Les performances mécaniques du système complexe sont finalement supérieures à celles de T1 à 28 jours, alors que la faible proportion de phases hydrates alumino-silicates pouvait laisser supposer l'inverse.

Finalement, nous avons montré qu'il est possible d'établir la cinétique d'hydratation dès les premières heures qui suivent le gâchage, dans des mélanges de liants à prise rapide contenant du CAC. Chaque

dissolution et chaque précipitation ont une influence sur le développement du matériau cimentaire, mais aussi sur la dissolution et précipitation des autres phases. L'ajout d'adjuvants modifie cet « enchevêtrement » de réactions et a donc des répercussions sur l'ensemble du processus d'hydratation. C'est la raison pour laquelle l'ajout combiné de plusieurs adjuvants n'est pas le résultat cumulatif de leurs effets individuels. Dans le système ternaire de référence T1, les réactions des aluminates et des silicates sont suffisamment décalées pour qu'il soit possible d'identifier le rôle de chacune sur les propriétés macroscopiques. En revanche, lorsque la réactivité des aluminates est retardée tandis que celle des silicates est accélérée, la distinction devient plus complexe et il est plus difficile d'expliquer les propriétés du matériau directement par sa composition. L'étude de mélanges plus complexes nécessitera donc, en plus de la description de la cinétique d'hydratation, une caractérisation approfondie de la microstructure du matériau, en tenant compte de la porosité et de ses impacts. Au-delà des propriétés intrinsèques des phases présentes, leur répartition est cruciale pour le développement des performances mécaniques.

Bien que cette étude ait permis de suivre la cinétique de précipitation des C-A-S-H, elle n'a finalement pas réussi à décrire leur structure, ouvrant ainsi des perspectives pour des futures investigations. Nous avons pu montrer grâce aux techniques de RMN ^{27}Al haute résolution que ces phases lamellaires, dans lesquelles une partie du silicium est substituée par de l'aluminium, se forment dans les premières heures de l'hydratation. Toutefois, ces phases C-A-S-H présentent des évolutions structurales durant la maturation et leur structure n'est pas la même à jeune âge et à long terme. La RMN ^{29}Si révèle la présence de plusieurs types d'environnements Q_1 et Q_2 , mais ces environnements se superposent entre eux et avec les unités silicates de la Stratlingite. De plus, dans le système T1, le pourcentage de silicium dans les C-A-S-H formées ne dépasse jamais 33,9%. L'une des principales perspectives à ce travail serait d'adapter les techniques RMN et d'augmenter la sensibilité pour envisager des expériences de corrélations homonucléaires ^{29}Si - ^{29}Si et hétéronucléaires ^{27}Al - ^{29}Si , seules capables d'éditer spécifiquement des environnements silicatés tels que des $\text{Q}_2(1\text{Al})$ ou de différencier les connectivités entre les différents types de Q_2 et de Q_1 . Ce gain en sensibilité pourrait être obtenu grâce aux récents développements de la technique DNP (Dynamic Nuclear Polarization) dans le domaine des matériaux inorganiques^{155,204}. Une autre possibilité serait l'utilisation de cryosondes, qui seront bientôt disponibles au CEMHTI-CNRS d'Orléans, pour augmenter la sensibilité et réduire le bruit. Avec un gain en sensibilité suffisamment important, il serait possible de donner une description complète des chaînes formées à courtes et longues échelles, ce qui permettrait de mieux comprendre le rôle de ces phases dans le développement des performances mécaniques.

Références bibliographiques

- (1) Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*, 2nd ed.; Thomas Telford Publishing, 1997. <https://doi.org/10.1680/cc.25929>.
- (2) Hughes, C. E.; Walkley, B.; Gardner, L. J.; Walling, S. A.; Bernal, S. A.; Iuga, D.; Provis, J. L.; Harris, K. D. M. Exploiting In-Situ Solid-State NMR Spectroscopy to Probe the Early Stages of Hydration of Calcium Aluminate Cement. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2019**, *99*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2019.01.003>.
- (3) Scrivener, K. Calcium Aluminate Cements. In *Advanced Concrete Technology*; Elsevier, 2003; pp 1–31. <https://doi.org/10.1016/B978-075065686-3/50278-0>.
- (4) Pollmann, H. Calcium Aluminate Cements - Raw Materials, Differences, Hydration and Properties. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2012**, *74* (1), 1–82. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.1>.
- (5) Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*, 2. ed., repr.; Telford Publ: London, 2003.
- (6) Chen, Y.; Odler, I. On the Origin of Portland Cement Setting. *Cement and Concrete Research* **1992**, *22* (6), 1130–1140. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90042-T](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90042-T).
- (7) Scrivener, K. L.; Cabiron, J.-L.; Letourneux, R. High-Performance Concretes from Calcium Aluminate Cements. *Cement and Concrete Research* **1999**, *29* (8), 1215–1223. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00103-9).
- (8) Klaus, S.; Buhr, A.; Schmidtmeier, D.; Kuiper, S.; Goetz-Neunhoeffler, F. HYDRATION OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT PHASES CA AND CA₂ IN REFRACTORY APPLICATIONS. 4.
- (9) *Calcium Aluminate Cements 2001: Proceedings of the International Conference on Calcium Aluminate Cements (CAC) Held at Heriot-Watt University Edinburgh, Scotland, UK, 16 - 19 July 2001*; Mangabhai, R. J., Glasser, F. P., International Conference on Calcium Aluminate Cements, Eds.; Book / The Institute of Materials; IOM Communications: London, 2001.
- (10) *Advanced Concrete Technology. Vol. 1: Constituent Materials*; Newman, J., Ed.; Elsevier Butterworth-Heinemann: Amsterdam, 2003.
- (11) Balonis, M.; Glasser, F. P. The Density of Cement Phases. *Cement and Concrete Research* **2009**, *39* (9), 733–739. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.005>.
- (12) Bushnell-Watson, S. M.; Sharp, J. H. The Application of Thermal Analysis to the Hydration and Conversion Reactions of Calcium Aluminate Cements. *Materiales de Construcción* **1992**, *42* (228), 13–32. <https://doi.org/10.3989/mc.1992.v42.i228.694>.
- (13) Ostroff, A. G. Conversion of Gypsum to Anhydrite in Aqueous Salt Solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1964**, *28* (9), 1363–1372. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(64\)90154-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(64)90154-1).
- (14) Singh, M.; Garg, M. Making of Anhydrite Cement from Waste Gypsum. *Cement and Concrete Research* **2000**, *30* (4), 571–577. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00209-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00209-X).
- (15) Damidot, D.; Glasser, F. P. Thermodynamic Investigation of the CaOAl₂O₃CaSO₄H₂O System at 25°C and the Influence of Na₂O. *Cement and Concrete Research* **1993**, *23* (1), 221–238. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90153-Z](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90153-Z).
- (16) Odler, I. 6 - Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*; Hewlett, P. C., Ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1998; pp 241–297. <https://doi.org/10.1016/B978-075066256-7/50018-7>.
- (17) Son, H. M.; Park, S.; Kim, H. Y.; Seo, J. H.; Lee, H. K. Effect of CaSO₄ on Hydration and Phase Conversion of Calcium Aluminate Cement. *Construction and Building Materials* **2019**, *224*, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.004>.
- (18) Nishikawa, T.; Suzuki, K.; Ito, S.; Sato, K.; Takebe, T. Decomposition of Synthesized Ettringite by Carbonation. *Cement and Concrete Research* **1992**, *22* (1), 6–14. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(92\)90130-N](https://doi.org/10.1016/0008-8846(92)90130-N).

- (19) Midgley, H. G.; Bhaskara Rao, P. Formation of Stratlingite, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in Relation to the Hydration of High Alumina Cement. *Cement and Concrete Research* **1978**, *8* (2), 169–172. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(78\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(78)90005-4).
- (20) Ding, J.; Fu, Y.; Beaudoin, J. J. Strätlingite Formation in High Alumina Cement - Silica Fume Systems: Significance of Sodium Ions. *Cement and Concrete Research* **1995**, *25* (6), 1311–1319. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00124-U](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00124-U).
- (21) Radwan, M. M.; Nagi, S. M. Hydration Behavior and Formation of Strätlingite Compound (C₂ASH₈) in a Bio-Cement Based on Tri-Calcium Silicate and Mono-Calcium Aluminate for Dental Applications: Influence of Curing Medium. *Bulletin of the National Research Centre* **2022**, *46* (1), 180. <https://doi.org/10.1186/s42269-022-00870-5>.
- (22) Matusinović, T.; Šipušić, J.; Vrbos, N. Porosity–Strength Relation in Calcium Aluminate Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* **2003**, *33* (11), 1801–1806. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00201-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00201-1).
- (23) Vicat, L.-J. *A Practical and Scientific Treatise on Calcareous Mortars and Cements, Artificial and Natural*; Smith, J. T., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2014. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107294257>.
- (24) Walkley, B.; Provis, J. L. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cements. *Materials Today Advances* **2019**, *1*, 100007. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100007>.
- (25) Bogue, R. H. *La Chimie Du Ciment Portland*, Eyrolles.; Paris, France, 1952.
- (26) Richet, C.; Galle, C.; Bescop, P. L.; Peycelon, H.; Bejaoui, S.; Toven, I.; Pointeau, I.; L'Hostis, V.; Lovera, P. SYNTHÈSE DES CONNAISSANCES SUR LE COMPORTEMENT À LONG TERME DES BÉTONS APPLICATIONS AUX COLIS CIMENTÉS. 285.
- (27) Ollivier, J.-P.; Vichot, A.; École française du béton (Paris). *La durabilité des bétons bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*; Presses de l'École nationale des ponts et chaussées: Paris, 2008.
- (28) Gmira, A. Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment. phdthesis, Université d'Orléans, 2003. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006001> (accessed 2021-12-17).
- (29) Bernard, E.; Lothenbach, B.; Le Goff, F.; Pochard, I.; Dauzères, A. Effect of Magnesium on Calcium Silicate Hydrate (C-S-H). *Cement and Concrete Research* **2017**, *97*, 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.012>.
- (30) Wang, T.; Zhang, P.; Wu, D.; Sun, M.; Deng, Y.; Frost, R. L. Effective Removal of Zinc (II) from Aqueous Solutions by Tricalcium Aluminate (C₃A). *Journal of Colloid and Interface Science* **2015**, *443*, 65–71. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.046>.
- (31) Jolivet, J.-P.; Chanéac, C.; Chiche, D.; Cassaignon, S.; Durupthy, O.; Hernandez, J. Basic Concepts of the Crystallization from Aqueous Solutions: The Example of Aluminum Oxy(Hydroxi)Des and Aluminosilicates. *Comptes Rendus Geoscience* **2011**, *343* (2), 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2010.12.006>.
- (32) Brand, A. S.; Bullard, J. W. Dissolution Kinetics of Cubic Tricalcium Aluminate Measured by Digital Holographic Microscopy. *Langmuir* **2017**, *33* (38), 9645–9656. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02400>.
- (33) Odler, I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*; 2003; pp 241–297. <https://doi.org/10.1016/B978-075066256-7/50018-7>.
- (34) Bishop, M. Cement Hydration Inhibition and Crosslinking in the Guar-Borate System. Thesis, Rice University, 2001. <https://scholarship.rice.edu/handle/1911/17940> (accessed 2021-03-24).
- (35) Girão, A.; Richardson, I. G.; Porteneuve, C. B.; Brydson, R. M. D. Composition, Morphology and Nanostructure of C–S–H in White Portland Cement Pastes Hydrated at 55 °C. *Cement and Concrete Research* **2007**, *37*, 1571–1582. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.001>.
- (36) *Chemistry of the Main Group Elements - OpenStax CNX*. <https://cnx.org/contents/9G6Gee4A@25.9:Lbv3xcBF@11> (accessed 2021-03-22).

- (37) Rejmak, P.; Dolado, J. S.; Stott, M. J.; Ayuela, A. ²⁹ Si NMR in Cement: A Theoretical Study on Calcium Silicate Hydrates. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (17), 9755–9761. <https://doi.org/10.1021/jp302218j>.
- (38) Nehring, J.; Neubauer, J.; Berger, S.; Goetz-Neunhoeffer, F. Acceleration of OPC by CAC in Binary and Ternary Systems: The Role of Pore Solution Chemistry. *Cement and Concrete Research* **2018**, *107*, 264–274. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.012>.
- (39) Lamberet, S. Durability of Ternary Binders Based on Portland Cement, Calcium Aluminate Cement and Calcium Sulfate. **2005**. <https://doi.org/10.5075/EPFL-THESIS-3151>.
- (40) Lamberet, S.; K. Scrivener; L. Amathieu. Microstructure Development of Binders Based on Calcium Aluminate Cement, Calcium Sulfate and Portland Cement. *Proc, Centen Conf Avignon, Calcium Alum Cem*. 2008.
- (41) Amathieu, L.; Bier, T. A.; Scrivener, K. L. Mechanisms of set acceleration of Portland cement through CAC addition; 2001; pp 303–317.
- (42) Martínez-Ramírez, S.; Fernández-Carrasco, L. Carbonation of Ternary Cement Systems. *Construction and Building Materials* **2012**, *27* (1), 313–318. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.043>.
- (43) Bizzozero, J. Hydration and Dimensional Stability of Calcium Aluminate Cement Based Systems, EPFL, Lausanne, 2014. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-6336>.
- (44) Martin, I.; Patapy, C.; Cyr, M. Impact of Calcium Sulfate Type and Additions on Hydration and Properties of Ettringite-Based Systems; 2015.
- (45) Martin, I.; Patapy, C.; Cyr, M. PARAMETRIC STUDY OF BINARY AND TERNARY ETTRINGITE-BASED SYSTEMS; 2014.
- (46) Gartner, E. Industrially Interesting Approaches to “Low-CO₂” Cements. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34*, 1489–1498. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.01.021>.
- (47) Evju, C. Phase Development, Heat of Hydration and Expansion in a Blended Cement with b-Hemihydrate and Anhydrite as Calcium Sulfate. thesis/doccomp, Lund University, 2002. <http://lup.lub.lu.se/record/465123> (accessed 2023-05-15).
- (48) Bizzozero, J.; Scrivener, K. L. Limestone Reaction in Calcium Aluminate Cement–Calcium Sulfate Systems. *Cement and Concrete Research* **2015**, *76*, 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.019>.
- (49) Steger, L. Etude de l’accélération des ciments à haute teneur en laitier de haut-fourneaux par du chlorure de calcium.
- (50) Cyr, M.; Lawrence, P.; Ringot, E. Mineral Admixtures in Mortars: Quantification of the Physical Effects of Inert Materials on Short-Term Hydration. *Cement and Concrete Research* **2005**, *35* (4), 719–730. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.030>.
- (51) Xu, L.; Wang, P.; Zhang, G. Calorimetric Study on the Influence of Calcium Sulfate on the Hydration of Portland Cement–Calcium Aluminate Cement Mixtures. *J Therm Anal Calorim* **2012**, *110* (2), 725–731. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1920-z>.
- (52) Le Saout, G.; Lothenbach, B.; Hori, A.; Higuchi, T.; Winnefeld, F. Hydration Mechanism of Quick Hardening Cement Based on OPC Blended with an Amorphous Calcium Aluminate; 2012.
- (53) Gu, P.; Beaudoin, J. J.; Quinn, E. G.; Myers, R. E. Early Strength Development and Hydration of Ordinary Portland Cement/Calcium Aluminate Cement Pastes. *Advanced Cement Based Materials* **1997**, *6* (2), 53–58. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00008-4](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00008-4).
- (54) Gu, P.; Beaudoin, J. J. A Conduction Calorimetric Study of Early Hydration of Ordinary Portland Cement/High Alumina Cement Pastes.
- (55) Damidot, D.; Rettel, A. Study of the Interaction between the Hydration of CA and of C3S at Room Temperature; 2003.
- (56) Nicoleau, L.; Schreiner, E.; Nonat, A. Ion-Specific Effects Influencing the Dissolution of Tricalcium Silicate. *Cement and Concrete Research* **2014**, *59*, 118–138. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.006>.

- (57) Li, X.; Shen, X.; Xu, J.; Li, X.; Ma, S. Hydration Properties of the Alite–Ye’elite Cement Clinker Synthesized by Reformation. *Construction and Building Materials* **2015**, *99*, 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.09.040>.
- (58) Zhang, Y.; Wang, Y.; Li, T.; Xiong, Z.; Sun, Y. Effects of Lithium Carbonate on Performances of Sulphoaluminate Cement-Based Dual Liquid High Water Material and Its Mechanisms. *Construction and Building Materials* **2018**, *161*, 374–380. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.130>.
- (59) Cau Dit Coumes, C.; Dhoury, M.; Champenois, J.-B.; Mercier, C.; Damidot, D. Physico-Chemical Mechanisms Involved in the Acceleration of the Hydration of Calcium Sulfoaluminate Cement by Lithium Ions. *Cement and Concrete Research* **2017**, *96*, 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.004>.
- (60) Damidot, D.; Rettel, A.; Capmas, A. Action of Admixtures on Fondu Cement: Part 1. Lithium and Sodium Salts Compared. *Advances in Cement Research* **1996**, *8* (31), 111–119. <https://doi.org/10.1680/adcr.1996.8.31.111>.
- (61) Matusinović, T.; Čurlin, D. Lithium Salts as Set Accelerators for High Alumina Cement. *Cement and Concrete Research* **1993**, *23* (4), 885–895. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90042-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90042-8).
- (62) Millard, M. J.; Kurtis, K. E. Effects of Lithium Nitrate Admixture on Early-Age Cement Hydration. *Cement and Concrete Research* **2008**, *38* (4), 500–510. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.009>.
- (63) Ukrainczyk, N.; Vrbos, N.; Šipušić, J. Influence of Metal Chloride Salts on Calcium Aluminate Cement Hydration. *Advances in Cement Research* **2012**, *24* (5), 249–262. <https://doi.org/10.1680/adcr.11.00012>.
- (64) *The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables* / Request PDF. https://www.researchgate.net/publication/281322892_The_impact_of_calcium_aluminate_cement_hydration_upon_the_properties_of_refractory_castables (accessed 2020-12-14).
- (65) Rodger, S. A.; Double, D. D. The Chemistry of Hydration of High Alumina Cement in the Presence of Accelerating and Retarding Admixtures. *Cement and Concrete Research* **1984**, *14* (1), 73–82. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(84\)90082-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(84)90082-6).
- (66) Backe, K.; Lile, O.; Lyomov, S. Characterizing Curing Cement Slurries by Electrical Conductivity. *SPE Drilling & Completion - SPE DRILL COMPLETION* **2001**, *16*, 207–207. <https://doi.org/10.2118/74694-PA>.
- (67) Cau Dit Coumes, C.; Dhoury, M.; Champenois, J.-B.; Mercier, C.; Damidot, D. Combined Effects of Lithium and Borate Ions on the Hydration of Calcium Sulfoaluminate Cement. *Cement and Concrete Research* **2017**, *97*, 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.006>.
- (68) Monosi, S.; Moriconi, G.; Collepardi, M. Combined Effect of Lignosulfonate and Carbonate on Pure Portland Clinker Compounds Hydration. III. Hydration of Tricalcium Silicate Alone and in the Presence of Tricalcium Aluminate. *Cement and Concrete Research* **1982**, *12* (4), 425–435. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(82\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(82)90057-6).
- (69) Jang, J. G.; Kim, H. J.; Park, S. M.; Lee, H. K. The Influence of Sodium Hydrogen Carbonate on the Hydration of Cement. *Construction and Building Materials* **2015**, *94*, 746–749. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.121>.
- (70) Meng, T.; Yu, Y.; Wang, Z. Effect of Nano-CaCO₃ Slurry on the Mechanical Properties and Micro-Structure of Concrete with and without Fly Ash. *Composites Part B: Engineering* **2017**, *117*, 124–129. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.02.030>.
- (71) Tu, Z.; Shi, C.; Farzadnia, N. Effect of Limestone Powder Content on the Early-Age Properties of CO₂-Cured Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering* **2018**, *30* (8), 04018164. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002232](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002232).
- (72) Wu, Z.; Shi, C.; Khayat, K. H. Multi-Scale Investigation of Microstructure, Fiber Pullout Behavior, and Mechanical Properties of Ultra-High Performance Concrete with Nano-CaCO₃

- Particles. *Cement and Concrete Composites* **2018**, *86*, 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.11.014>.
- (73) Chandrawat, M.; Yadav, R. Effect of Sodium Carbonate on Some Properties of Magnesia Cement. *Journal- Indian Chemical Society* **2001**, *78*, 389–391.
- (74) Kunther, W.; Lothenbach, B.; Scrivener, K. Influence of Bicarbonate Ions on the Deterioration of Mortar Bars in Sulfate Solutions. *Cement and Concrete Research* **2013**, *44*, 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.016>.
- (75) Reddy, V. V.; Rao, H. S.; Jayaveera, K. N. Influence of Strong Alkaline Substances (Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate) in Mixing Water on Strength and Setting Properties of Concrete. *IJEMS Vol.13(2) [April 2006]* **2006**.
- (76) Vamsi Krishna, B. Influence of Na₂CO₃, NaHCO₃ and Organic Substances (Algae) in Water on Physical Properties of Blended Pozzolonic Portland Cement. *International Journal of Engineering and Technical Research* **2014**, *3*, 35–37.
- (77) Wang, Y.; He, F.; Wang, J.; Hu, Q. Comparison of Effects of Sodium Bicarbonate and Sodium Carbonate on the Hydration and Properties of Portland Cement Paste. *Materials (Basel)* **2019**, *12* (7). <https://doi.org/10.3390/ma12071033>.
- (78) Kadhim, Z. N. Effect of Citrate Salts of Li⁺, Na⁺ and K⁺ on Some Physical Properties of Ordinary Portland Cement (OPC). *Journal of Materials & Applied Science*.
- (79) ASTM C494 / C494M - 04 Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/C494C494M-04.htm> (accessed 2020-12-15).
- (80) Bullard, J. W.; Enjolras, E.; George, W. L.; Satterfield, S. G.; Terrill, J. E. A Parallel Reaction-Transport Model Applied to Cement Hydration and Microstructure Development. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **2010**, *18* (2), 025007. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/2/025007>.
- (81) Cody, A. M.; Lee, H.; Cody, R. D.; Spry, P. G. The Effects of Chemical Environment on the Nucleation, Growth, and Stability of Ettringite [Ca₃Al(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34* (5), 869–881. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.023>.
- (82) Bishop, M.; Barron, A. Cement Hydration Inhibition with Sucrose, Tartaric Acid, and Lignosulfonate: Analytical and Spectroscopic Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES* **2006**, *45*. <https://doi.org/10.1021/ie060806t>.
- (83) Skibsted, J.; Jakobsen, H. J.; Hall, C. Quantification of Calcium Silicate Phases in Portland Cements by ²⁹Si MAS NMR Spectroscopy. *Faraday Trans.* **1995**, *91* (24), 4423. <https://doi.org/10.1039/ft9959104423>.
- (84) Rawal, A.; Smith, B. J.; Athens, G. L.; Edwards, C. L.; Roberts, L.; Gupta, V.; Chmelka, B. F. Molecular Silicate and Aluminate Species in Anhydrous and Hydrated Cements. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (21), 7321–7337. <https://doi.org/10.1021/ja908146m>.
- (85) Bonafous, L.; Bessada, C.; Massiot, D.; Coutures, J.-P.; Holland, B. L.; Colombet, P. ²⁹Si MAS NMR Study of Dicalcium Silicate: The Structural Influence of Sulfate and Alumina Stabilizers. *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, *78* (10), 2603–2608. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08029.x>.
- (86) Tao, Y.; Zhang, W.; Shang, D.; Xia, Z.; Li, N.; Ching, W.-Y.; Wang, F.; Hu, S. Comprehending the Occupying Preference of Manganese Substitution in Crystalline Cement Clinker Phases: A Theoretical Study. *Cement and Concrete Research* **2018**, *109*. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.003>.
- (87) Mumme, W. G. Crystal Structure of Tricalcium Silicate from a Portland Cement Clinker and Its Application to Quantitative XRD Analysis. *Neues Jahrbuch Für Mineralogie - Monatshefte* **1995**, *1995* (4), 146–160.
- (88) De la Torre, A.; Bruque, S.; Campo, J.; Aranda, M. The Superstructure of C₃S from Synchrotron and Neutron Powder Diffraction and Its Role in Quantitative Phase Analysis. *Cement and Concrete Research* **2002**, *32*, 1347–1356. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00796-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00796-2).

- (89) de Noirfontaine, M.-N.; Courtial, M.; Dunstetter, F.; Gasecki, G.; Signes-Frehel, M. Tricalcium Silicate Ca_3SiO_5 Superstructure Analysis: A Route towards the Structure of the M_1 Polymorph. *Zeitschrift für Kristallographie* **2012**, *227* (2), 102–112. <https://doi.org/10.1524/zkri.2012.1425>.
- (90) Skibsted, J.; Jakobsen, H. J.; Hall, C. Direct Observation of Aluminium Guest Ions in the Silicate Phases of Cement Minerals by ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy. *Faraday Trans.* **1994**, *90* (14), 2095. <https://doi.org/10.1039/ft9949002095>.
- (91) Tsurumi T; Hirano Y; Kato H; Kamiya T; Daimon M. Crystal Structure and Hydration of Belite Ceramic Transactions. (The American Ceramic Society. 1994, pp 19–25.
- (92) Jost, K. H.; Ziemer, B.; Seydel, R. Redetermination of the Structure of β -Dicalcium Silicate. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1977**, *33* (6), 1696–1700. <https://doi.org/10.1107/S0567740877006918>.
- (93) Mondal, P.; Jeffery, J. W. The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1975**, *31* (3), 689–697. <https://doi.org/10.1107/S0567740875003639>.
- (94) Hörkner, W.; Müller-Buschbaum, Hk. Zur kristallstruktur von CaAl_2O_4 . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1976**, *38* (5), 983–984. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(76\)80011-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(76)80011-5).
- (95) Ponomarev, V. I.; Kheiker, D. M.; Belov, N. V. Crystal Structure of Calcium Dialuminate, CA_2 . *Kristallografiya*. 1970, pp 1140–1143.
- (96) Taylor, H. F. W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *J American Ceramic Society* **1986**, *69* (6), 464–467. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x>.
- (97) Stephant, S. Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires. 220.
- (98) Merlino, S.; Bonaccorsi, E.; Armbruster, T. The Real Structure of Tobermorite 11A: Normal and Anomalous Forms, OD Character and Polytypic Modifications. *ejm* **2001**, *13* (3), 577–590. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0577>.
- (99) Bonaccorsi, E.; Merlino, S.; Kampf, A. R. The Crystal Structure of Tobermorite 14 A (Plombierite), a C-S-H Phase. *J American Ceramic Society* **2005**, *88* (3), 505–512. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00116.x>.
- (100) Kalousek, G. L. Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite. *J American Ceramic Society* **1957**, *40* (3), 74–80. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12579.x>.
- (101) Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. A New Aluminium-Hydrate Species in Hydrated Portland Cements Characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *Cement and Concrete Research* **2006**, *36* (1), 3–17. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.04.010>.
- (102) Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C–S–H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Investigation. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (7), 2280–2287. <https://doi.org/10.1021/ic020607b>.
- (103) L'Hôpital, E.; Lothenbach, B.; Le Saout, G.; Kulik, D.; Scrivener, K. Incorporation of Aluminium in Calcium-Silicate-Hydrates. *Cement and Concrete Research* **2015**, *75*, 91–103. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.007>.
- (104) Sun, G. K.; Young, J. F.; Kirkpatrick, R. J. The Role of Al in C–S–H: NMR, XRD, and Compositional Results for Precipitated Samples. *Cement and Concrete Research* **2006**, *36* (1), 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.002>.
- (105) Faucon, P.; Delagrave, A.; Richet, C.; Marchand, J. M.; Zanni, H. Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C–S–H) Depending on Their Ca/Si Ratio. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (37), 7796–7802. <https://doi.org/10.1021/jp990609q>.
- (106) Kumar, A.; Walder, B. J.; Kunhi Mohamed, A.; Hofstetter, A.; Srinivasan, B.; Rossini, A. J.; Scrivener, K.; Emsley, L.; Bowen, P. The Atomic-Level Structure of Cementitious Calcium Silicate Hydrate. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (32), 17188–17196. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02439>.

- (107) Goetz-Neunhoeffler, F.; Neubauer, J. Refined Ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) Structure for Quantitative X-Ray Diffraction Analysis. *Powder Diffr.* **2006**, *21* (1), 4–11. <https://doi.org/10.1154/1.2146207>.
- (108) Bach, T. T. H. Evolution physico-chimique des liants bas PH hydratés: influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins. 268.
- (109) Allmann, R. Die Doppelschichtstruktur Der Plaettchenfoermigen Calcium-Aluminium-H Salze Am Beispiel Des $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}$. *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie*. 1968, pp 140–144.
- (110) Rinaldi, R.; Sacerdoti, M.; Passaglia, E. Straetlingite; Crystal Structure, Chemistry, and a Reexamination of Its Polytype Vertumnite. *European Journal of Mineralogy* **1990**, *2* (6), 841–849.
- (111) Santacruz, I.; Torre, Á. G. D. la; Álvarez-Pinazo, G.; Cabeza, A.; Cuesta, A.; Sanz, J.; Aranda, M. A. G. Structure of Stratlingite and Effect of Hydration Methodology on Microstructure. *Advances in Cement Research* **2015**, *28* (1), 13–22. <https://doi.org/10.1680/adcr.14.00104>.
- (112) NF EN 1015-11 - Novembre 2019. <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-1015-11/methodes-d-essai-des-mortiers-pour-maconnerie-partie-11-determination-de-la-resistance-en-flexion-et-en-compression-du-mortier-d/article/909643/fa189085> (accessed 2021-04-11).
- (113) Regal, X. Caractérisation du comportement en traction du béton sous fortes sollicitations: essais de flexion trois points aux barres de Hopkinson. 189.
- (114) Trtnik, G.; Gams, M. Recent Advances of Ultrasonic Testing of Cement Based Materials at Early Ages. *Ultrasonics* **2014**, *54* (1), 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2013.07.010>.
- (115) Chalencon, F. Etude des interactions rhéologie, fissuration et microstructure pour le développement d'un outil de formulation : Application aux mortiers poreux minces fibrés dédiés à l'ITE. 188.
- (116) Monge, J. Fissuration des mortiers en couches minces - Effet de l'hydratation, du séchage et de la carbonatation. phdthesis, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2007. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00256911> (accessed 2020-12-14).
- (117) Lenart, M. Assessment of Mortar Shrinkage in Aspect of Organic and Inorganic Modifiers Use. *Procedia Engineering* **2015**, *108*, 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.152>.
- (118) Trauchessec, R. Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland. 265.
- (119) Wadsö, Lars. *An experimental comparison between isothermal calorimetry, semi-adiabatic calorimetry and solution calorimetry for the study of cement hydration (NT TR 522)*. NORDTEST. <http://www.nordtest.info/wp/2003/03/28/an-experimental-comparison-between-isothermal-calorimetry-semi-adiabatic-calorimetry-and-solution-calorimetry-for-the-study-of-cement-hydration-nt-tr-522/> (accessed 2020-12-15).
- (120) Diamond, S.; Kjellsen, K. O. Resolution of Fine Fibrous C-S-H in Backscatter SEM Examination. *Cement and Concrete Composites* **2006**, *28* (2), 130–132. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2005.10.002>.
- (121) Gaboreau, S.; Lerouge, C.; Dewonck, S.; Linard, Y.; Bourbon, X.; Fialips, C. I.; Mazurier, A.; Prêt, D.; Borschneck, D.; Montouillout, V.; Gaucher, E. C.; Claret, F. In-Situ Interaction of Cement Paste and Shotcrete with Claystones in a Deep Disposal Context. *American Journal of Science* **2012**, *312* (3), 314–356. <https://doi.org/10.2475/03.2012.03>.
- (122) Maragh, J. M.; Weaver, J. C.; Masic, A. Large-Scale Micron-Order 3D Surface Correlative Chemical Imaging of Ancient Roman Concrete. *PLoS ONE* **2019**, *14* (2), e0210710. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0210710>.
- (123) Scrivener, K. L.; Füllmann, T.; Gallucci, E.; Walenta, G.; Bermejo, E. Quantitative Study of Portland Cement Hydration by X-Ray Diffraction/Rietveld Analysis and Independent Methods. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34* (9), 1541–1547. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.014>.
- (124) León-Reina, L.; De la Torre, A. G.; Porras-Vázquez, J. M.; Cruz, M.; Ordonez, L. M.; Alcobé, X.; Gispert-Guirado, F.; Larrañaga-Varga, A.; Paul, M.; Fuellmann, T.; Schmidt, R.; Aranda, M. a. G.

- Round Robin on Rietveld Quantitative Phase Analysis of Portland Cements. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, 42 (5), 906–916. <https://doi.org/10.1107/S0021889809028374>.
- (125) Le Saoût, G.; Kocaba, V.; Scrivener, K. Application of the Rietveld Method to the Analysis of Anhydrous Cement. *Cement and Concrete Research* **2011**, 41 (2), 133–148. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.10.003>.
- (126) Álvarez-Pinazo, G.; Cuesta, A.; García-Maté, M.; Santacruz, I.; Losilla, E. R.; la Torre, A. G. D.; León-Reina, L.; Aranda, M. A. G. Rietveld Quantitative Phase Analysis of Yeelimite-Containing Cements. *Cement and Concrete Research* **2012**, 42 (7), 960–971. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.018>.
- (127) Aranda*, M. A. G.; De la Torre, Á. G.; León-Reina, L. Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC Clinkers, Cements and Hydration Products. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **2012**, 74 (1), 169–209. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.5>.
- (128) Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J Appl Crystallogr* **1969**, 2 (2), 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- (129) Ye, Q.; Yu, K.; Zhang, Z. Expansion of Ordinary Portland Cement Paste Varied with Nano-MgO. *Construction and Building Materials* **2015**, 78, 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.113>.
- (130) Hoshino, S.; Yamada, K.; Hirao, H. XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement. *ACT* **2006**, 4 (3), 357–367. <https://doi.org/10.3151/jact.4.357>.
- (131) Jaouadi, I. Étude Numérique et Expérimentale Du Retrait Endogène de La Pâte de Ciment Au Jeune Âge. **2008**. <https://doi.org/10.5075/epfl-thesis-4177>.
- (132) Da Luz, A.; Pandolfelli, V. Halting the Calcium Aluminate Cement Hydration Process. *Ceramics International - CERAM INT* **2011**, 37, 3789–3793. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.06.034>.
- (133) Andrew, E. R.; Bradbury, A.; Eades, R. G. Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation. *Nature* **1959**, 183 (4678), 1802–1803. <https://doi.org/10.1038/1831802a0>.
- (134) Lowe, I. J. Free Induction Decays of Rotating Solids. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 2 (7), 285–287. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.285>.
- (135) *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*; Colombet, P., Zanni, H., Grimmer, A.-R., Sozzani, P., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-80432-8>.
- (136) *Table of NMR Isotopes | dmfit - D.Massiot - NMR@CEMHTI CNRS UPR3079 Orléans France*. <https://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/tables/TableIsotopes.aspx> (accessed 2020-06-11).
- (137) Stone, N. J. Table of Nuclear Electric Quadrupole Moments. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **2016**, 111–112, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.adt.2015.12.002>.
- (138) Frydman, L.; Harwood, J. S. Isotropic Spectra of Half-Integer Quadrupolar Spins from Bidimensional Magic-Angle Spinning NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117 (19), 5367–5368. <https://doi.org/10.1021/ja00124a023>.
- (139) Amoureux, null; Fernandez, null; Steuernagel, null. Z Filtering in MQMAS NMR. *J Magn Reson A* **1996**, 123 (1), 116–118. <https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0221>.
- (140) Massiot, D.; Touzo, B.; Trumeau, D.; Coutures, J. P.; Virlet, J.; Florian, P.; Grandinetti, P. J. Two-Dimensional Magic-Angle Spinning Isotropic Reconstruction Sequences for Quadrupolar Nuclei. *Solid State Nucl Magn Reson* **1996**, 6 (1), 73–83. [https://doi.org/10.1016/0926-2040\(95\)01210-9](https://doi.org/10.1016/0926-2040(95)01210-9).
- (141) Gan, Z. Isotropic NMR Spectra of Half-Integer Quadrupolar Nuclei Using Satellite Transitions and Magic-Angle Spinning. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (13), 3242–3243. <https://doi.org/10.1021/ja9939791>.
- (142) Kwak, H.-T.; Gan, Z. Double-Quantum Filtered STMAS. *Journal of Magnetic Resonance* **2003**, 164 (2), 369–372. [https://doi.org/10.1016/S1090-7807\(03\)00246-5](https://doi.org/10.1016/S1090-7807(03)00246-5).

- (143) Edwards, C. L.; Alemany, L. B.; Barron, A. R. Solid-State ^{29}Si NMR Analysis of Cements: Comparing Different Methods of Relaxation Analysis for Determining Spin–Lattice Relaxation Times to Enable Determination of the C3S/C2S Ratio. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (15), 5122–5130. <https://doi.org/10.1021/ie070220m>.
- (144) Skibsted, J.; Jakobsen, H. J.; Hall, C. Quantitative Aspects of ^{27}Al MAS NMR of Calcium Aluminoferrites. *Advanced Cement Based Materials* **1998**, *7* (2), 57–59. [https://doi.org/10.1016/S1065-7355\(97\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S1065-7355(97)00017-5).
- (145) Florian, P.; Veron, E.; Green, T. F. G.; Yates, J. R.; Massiot, D. Elucidation of the Al/Si Ordering in Gehlenite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ by Combined ^{29}Si and ^{27}Al NMR Spectroscopy/Quantum Chemical Calculations. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (21), 4068–4079. <https://doi.org/10.1021/cm3016935>.
- (146) Charpentier, T.; Fermon, C.; Virlet, J. Numerical and Theoretical Analysis of Multiquantum Magic-Angle Spinning Experiments. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109* (8), 3116–3130. <https://doi.org/10.1063/1.476903>.
- (147) Poulsen, S. L.; Kocaba, V.; Le Saoût, G.; Jakobsen, H. J.; Scrivener, K. L.; Skibsted, J. Improved Quantification of Alite and Belite in Anhydrous Portland Cements by ^{29}Si MAS NMR: Effects of Paramagnetic Ions. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2009**, *36* (1), 32–44. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2009.05.001>.
- (148) Grimmer, A.-R.; von Lampe, F.; Mägi, M.; Lippmaa, E. High-Resolution Solid-State ^{29}Si NMR of Polymorphs of Ca_2SiO_4 . *Cement and Concrete Research* **1985**, *15* (3), 467–473. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90120-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90120-6).
- (149) Klur, I.; Pollet, B.; Virlet, J.; Nonat, A. C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR. In *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*; Colombet, P., Zanni, H., Grimmer, A.-R., Sozzani, P., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1998; pp 119–141. https://doi.org/10.1007/978-3-642-80432-8_8.
- (150) Taylor, H. F. *Cement Chemistry*; Academic Pr: London, 1990.
- (151) Pardal, X.; Brunet, F.; Charpentier, T.; Pochard, I.; Nonat, A. ^{27}Al and ^{29}Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (3), 1827–1836. <https://doi.org/10.1021/ic202124x>.
- (152) Richardson, I. G.; Groves, G. W. The Structure of the Calcium Silicate Hydrate Phases Present in Hardened Pastes of White Portland Cement/Blast-Furnace Slag Blends. *Journal of Materials Science* **1997**, *32* (18), 4793–4802. <https://doi.org/10.1023/A:1018639232570>.
- (153) Richardson, I. G.; Brough, A. R.; Groves, G. W.; Dobson, C. M. The Characterization of Hardened Alkali-Activated Blast-Furnace Slag Pastes and the Nature of the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Phase. *Cement and Concrete Research* **1994**, *24* (5), 813–829. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90002-7).
- (154) Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. Characterization of White Portland Cement Hydration and the C-S-H Structure in the Presence of Sodium Aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *Cement and Concrete Research* **2004**, *34* (5), 857–868. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.009>.
- (155) Yang, S.-Y.; Yan, Y.; Lothenbach, B.; Skibsted, J. Incorporation of Sodium and Aluminum in Cementitious Calcium-Alumino-Silicate-Hydrate C-(A)-S-H Phases Studied by ^{23}Na , ^{27}Al , and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (51), 27975–27995. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08419>.
- (156) Li, Q.; Hurt, A. P.; Coleman, N. J. The Application of ^{29}Si NMR Spectroscopy to the Analysis of Calcium Silicate-Based Cement Using Biodentine™ as an Example. *JFB* **2019**, *10* (2), 25. <https://doi.org/10.3390/jfb10020025>.
- (157) Massiot, D. Sensitivity and Lineshape Improvements of MQ-MAS by Rotor-Synchronized Data Acquisition. *Journal of Magnetic Resonance, Series A* **1996**, *122* (2), 240–244. <https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0202>.
- (158) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra: Modelling

- 1D and 2D Solid-State NMR Spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40* (1), 70–76. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>.
- (159) Skibsted, J.; Bildsøe, H.; Jakobsen, H. J. High-Speed Spinning versus High Magnetic Field in MAS NMR of Quadrupolar Nuclei. 27Al MAS NMR of 3CaO·Al₂O₃. *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1991**, *92* (3), 669–676. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(91\)90367-3](https://doi.org/10.1016/0022-2364(91)90367-3).
- (160) Bogue, R. H. Calculation of the Compounds in Portland Cement. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **1929**, *1* (4), 192–197. <https://doi.org/10.1021/ac50068a006>.
- (161) Taylor, H. F. W. Modification of the Bogue Calculation. *Advances in Cement Research* **1989**, *2* (6), 73–77. <https://doi.org/10.1680/adcr.1989.2.6.73>.
- (162) Skibsted, J.; Pedersen, M. T.; Holzinger, J. Resolution of the Two Aluminum Sites in Ettringite by 27Al MAS and MQMAS NMR at Very High Magnetic Field (22.3 T). *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (7), 4011–4017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11875>.
- (163) Skibsted, J.; Henderson, E.; Jakobsen, H. J. Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by Aluminum-27 MAS NMR Spectroscopy. *Inorg. Chem.* **1993**, *32* (6), 1013–1027. <https://doi.org/10.1021/ic00058a043>.
- (164) Richardson, I. G.; Brough, A. R.; Brydson, R.; Groves, G. W.; Dobson, C. M. Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by 29Si and 27Al NMR and EELS. *J. American Ceramic Society* **1993**, *76* (9), 2285–2288. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb07765.x>.
- (165) Stebbins, J. F.; Oglesby, J. V.; Kroeker, S. Oxygen Triclusters in Crystalline CaAl₄O₇ (Grossite) and in Calcium Aluminosilicate Glasses: 17O NMR. *American Mineralogist* **2001**, *86* (10), 1307–1311. <https://doi.org/10.2138/am-2001-1019>.
- (166) Cong, X.; Kirkpatrick, R. J. Hydration of Calcium Aluminate Cements: A Solid-State 27 Al NMR Study. *J. American Ceramic Society* **1993**, *76* (2), 409–416. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03799.x>.
- (167) Dai, Z.; Tran, T. T.; Skibsted, J. Aluminum Incorporation in the C–S–H Phase of White Portland Cement–Metakaolin Blends Studied by 27Al and 29Si MAS NMR Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97* (8), 2662–2671. <https://doi.org/10.1111/jace.13006>.
- (168) Kwan, S.; LaRosa, J.; Grutzeck, M. W. ²⁹ Si and ²⁷ Al MASNMR Study of Stratlingite. *Journal of the American Ceramic Society* **1995**, *78* (7), 1921–1926. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08910.x>.
- (169) Richardson, I. G. The Calcium Silicate Hydrates. *Cement and Concrete Research* **2008**, *38* (2), 137–158. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.005>.
- (170) Bernal, S. A.; Provis, J. L.; Walkley, B.; San Nicolas, R.; Gehman, J. D.; Brice, D. G.; Kilcullen, A. R.; Duxson, P.; van Deventer, J. S. J. Gel Nanostructure in Alkali-Activated Binders Based on Slag and Fly Ash, and Effects of Accelerated Carbonation. *Cement and Concrete Research* **2013**, *53*, 127–144. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007>.
- (171) Myers, R. J.; Bernal, S. A.; Gehman, J. D.; van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L. The Role of Al in Cross-Linking of Alkali-Activated Slag Cements. *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98* (3), 996–1004. <https://doi.org/10.1111/jace.13360>.
- (172) Puertas, F.; Palacios, M.; Manzano, H.; Dolado, J. S.; Rico, A.; Rodríguez, J. A Model for the C-A-S-H Gel Formed in Alkali-Activated Slag Cements. *Journal of the European Ceramic Society* **2011**, *31* (12), 2043–2056. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.036>.
- (173) Pret, D.; Sammartino, S.; Beaufort, D.; Fialin, M.; Sardini, P.; Cosenza, P.; Meunier, A. A New Method for Quantitative Petrography Based on Image Processing of Chemical Element Maps: Part II. Semi-Quantitative Porosity Maps Superimposed on Mineral Maps. *American Mineralogist* **2010**, *95* (10), 1389–1398. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3433>.
- (174) Lerouge, C.; Gaboreau, S.; Grangeon, S.; Claret, F.; Warmont, F.; Jenni, A.; Cloet, V.; Mäder, U. In Situ Interactions between Opalinus Clay and Low Alkali Concrete. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* **2017**, *99*, 3–21. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2017.01.005>.

- (175) Magi, M.; Lippmaa, E.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. R. Solid-State High-Resolution Silicon-29 Chemical Shifts in Silicates. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (8), 1518–1522. <https://doi.org/10.1021/j150652a015>.
- (176) Brunet, F.; Charpentier, T.; Chao, C. N.; Peycelon, H.; Nonat, A. Characterization by Solid-State NMR and Selective Dissolution Techniques of Anhydrous and Hydrated CEM V Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* **2010**, *40* (2), 208–219. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.005>.
- (177) Zhang, J.; Scherer, G. Comparison of Methods for Arresting Hydration of Cement. *Cement and Concrete Research - CEM CONCR RES* **2011**, *41*, 1024–1036. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.06.003>.
- (178) Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N. *Transport Phenomena*, Revised second edition.; John Wiley & sons, inc: New York, 2007.
- (179) Krøyer, H.; Lindgreen, H.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J. Hydration of Portland Cement in the Presence of Clay Minerals Studied by ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Spectroscopy. *Advances in Cement Research* **2003**, *15* (3), 103–112. <https://doi.org/10.1680/adcr.2003.15.3.103>.
- (180) Pelletier, L.; Winnefeld, F.; Lothenbach, B. The Ternary System Portland Cement–Calcium Sulphoaluminate Clinker–Anhydrite: Hydration Mechanism and Mortar Properties. *Cement and Concrete Composites* **2010**, *32* (7), 497–507. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2010.03.010>.
- (181) Ipavec, A.; Gabrovšek, R.; Vuk, T.; Kaučič, V.; Maček, J.; Meden, A. Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement. *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94* (4), 1238–1242. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04201.x>.
- (182) Baquerizo, L. G.; Matschei, T.; Scrivener, K. L.; Saeidpour, M.; Wadsö, L. Hydration States of AFm Cement Phases. *Cement and Concrete Research* **2015**, *73*, 143–157. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.011>.
- (183) Gaboreau, S.; Prêt, D.; Montouillout, V.; Henocq, P.; Robinet, J.-C.; Tournassat, C. Quantitative Mineralogical Mapping of Hydrated Low pH Concrete. *Cement and Concrete Composites* **2017**, *83*, 360–373. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.08.003>.
- (184) Roos, C. Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées : C-S-H, C-A-S-H et M-S-H. 209.
- (185) Skibsted, J.; Pedersen, M. T.; Holzinger, J. Resolution of the Two Aluminum Sites in Ettringite by ²⁷Al MAS and MQMAS NMR at Very High Magnetic Field (22.3 T). *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (7), 4011–4017. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11875>.
- (186) Baquerizo, L. G.; Matschei, T.; Scrivener, K. L. Impact of Water Activity on the Stability of Ettringite. *Cement and Concrete Research* **2016**, *79*, 31–44. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.07.008>.
- (187) Richardson, I. G. The Nature of C-S-H in Hardened Cements. *Cement and Concrete Research* **1999**, *29* (8), 1131–1147. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00168-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00168-4).
- (188) Richardson, I. G.; Groves, G. W. The Incorporation of Minor and Trace Elements into Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gel in Hardened Cement Pastes. *Cement and Concrete Research* **1993**, *23* (1), 131–138. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90143-W](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90143-W).
- (189) Haas, J.; Nonat, A. From C-S-H to C-A-S-H: Experimental Study and Thermodynamic Modelling. *Cement and Concrete Research* **2015**, *68*, 124–138. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.020>.
- (190) Kapeluszna, E.; Kotwica, Ł.; Różycka, A.; Gólek, Ł. Incorporation of Al in C-A-S-H Gels with Various Ca/Si and Al/Si Ratio: Microstructural and Structural Characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM Analysis. *Construction and Building Materials* **2017**, *155*, 643–653. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.091>.
- (191) *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, First issued in paperback.; Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B., Eds.; CRC Press: Boca Raton London New York, 2017.

- (192) Hark Maciel, M.; Soares, G.; Romano, R.; Cincotto, M. Monitoring of Portland Cement Chemical Reaction and Quantification of the Hydrated Products by XRD and TG in Function of the Stoppage Hydration Technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2018**, *136*. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7734-5>.
- (193) Le Saoût, G.; Lothenbach, B.; Taquet, P.; Fryda, H.; Winnefeld, F. Hydration of Calcium Aluminate Cement Blended with Anhydrite. *Advances in Cement Research* **2018**, *30* (1), 24–36. <https://doi.org/10.1680/jadcr.17.00045>.
- (194) Rahimi-Aghdam, S.; Bažant, Z. P.; Abdolhosseini Qomi, M. J. Cement Hydration from Hours to Centuries Controlled by Diffusion through Barrier Shells of C-S-H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **2017**, *99*, 211–224. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2016.10.010>.
- (195) Chotard, T.; Gimet-Breart, N.; Smith, A.; Fargeot, D.; Bonnet, J. P.; Gault, C. Application of Ultrasonic Testing to Describe the Hydration of Calcium Aluminate Cement at the Early Age. *Cement and Concrete Research* **2001**, *31* (3), 405–412. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00446-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00446-4).
- (196) NF EN 196-1. Afnor EDITIONS. <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-1961/methodes-dessais-des-ciments-determination-des-resistances-mecaniques/fa020279/77168> (accessed 2021-12-07).
- (197) Zhou, H.; Lv, W.; Jiao, J.; Lu, D.; Li, D. Effect of Li⁺ on the Composition and Morphology of C-A-S-H. *Construction and Building Materials* **2021**, *301*, 123982. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123982>.
- (198) Möschner, G.; Lothenbach, B.; Figi, R.; Kretzschmar, R. Influence of Citric Acid on the Hydration of Portland Cement. *Cement and Concrete Research* **2009**, *39* (4), 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.005>.
- (199) Ramachandran, V. S.; Lowery, M. S. Conduction Calorimetric Investigation of the Effect of Retarders on the Hydration of Portland Cement. *Thermochimica Acta* **1992**, *195*, 373–387. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)80081-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)80081-7).
- (200) Gbureck, U.; Barralet, J. E.; Spatz, K.; Grover, L. M.; Thull, R. Ionic Modification of Calcium Phosphate Cement Viscosity. Part I: Hypodermic Injection and Strength Improvement of Apatite Cement. *Biomaterials* **2004**, *25* (11), 2187–2195. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.08.066>.
- (201) Damion, T.; Chaunsali, P. Evaluating Acid Resistance of Portland Cement, Calcium Aluminate Cement, and Calcium Sulfoaluminate Based Cement Using Acid Neutralisation. *Cement and Concrete Research* **2022**, *162*, 107000. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107000>.
- (202) Torrens-Martín, D.; Winnefeld, F.; Fernández-Carrasco, L. J. Thermodynamic Model for Ternary OPC/CAC/Calcium Sulfate Binders. *Construction and Building Materials* **2021**, *302*, 124120. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124120>.
- (203) Lenart, M. Assessment of Mortar Shrinkage in Aspect of Organic and Inorganic Modifiers Use. *Procedia Engineering* **2015**, *108*, 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.152>.
- (204) Lilly Thankamony, A. S.; Wittmann, J. J.; Kaushik, M.; Corzilius, B. Dynamic Nuclear Polarization for Sensitivity Enhancement in Modern Solid-State NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2017**, *102–103*, 120–195. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2017.06.002>.

Annexes

Annexe 1

Spectres RMN MQ-MAS et MAS du système T1

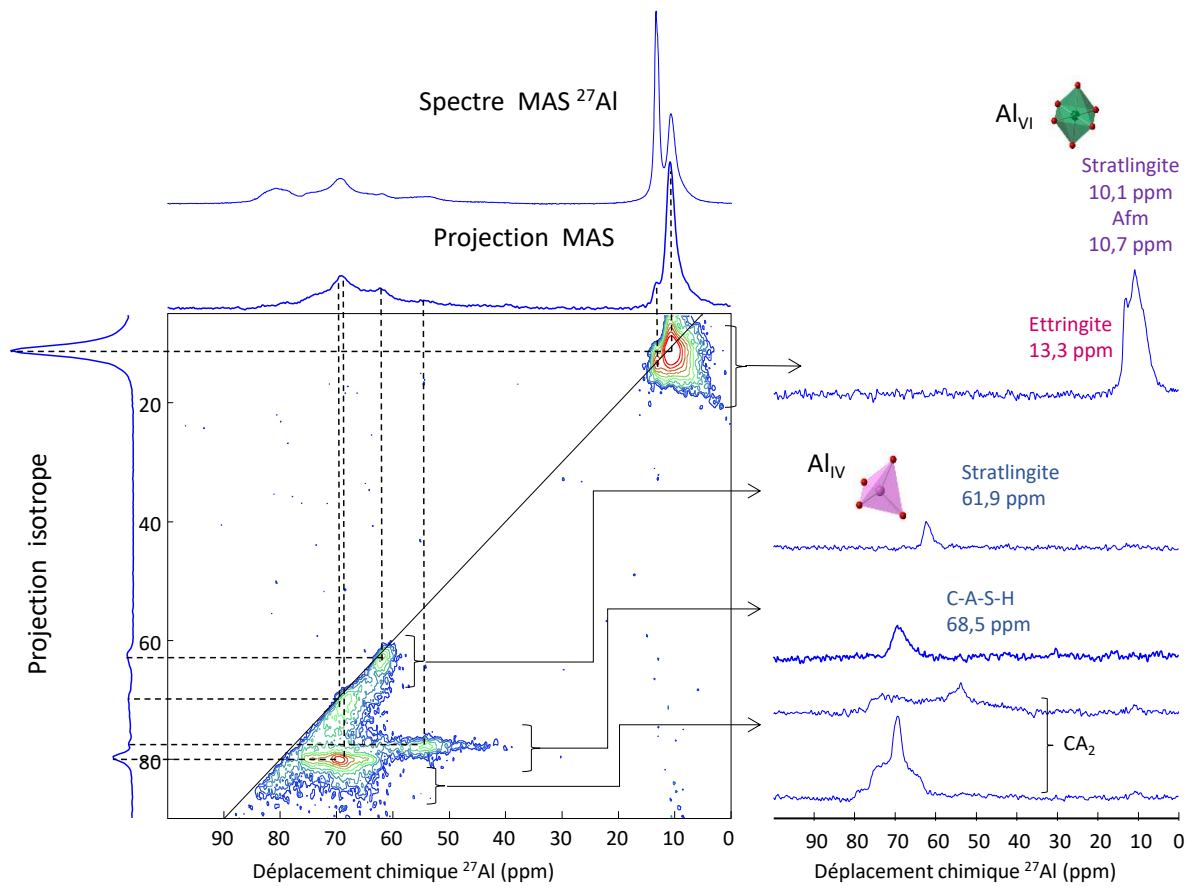


Figure 144 : Spectre RMN MQ-MAS de l'aluminium-27 de l'échantillon Ternaire 1 hydraté 12 heures

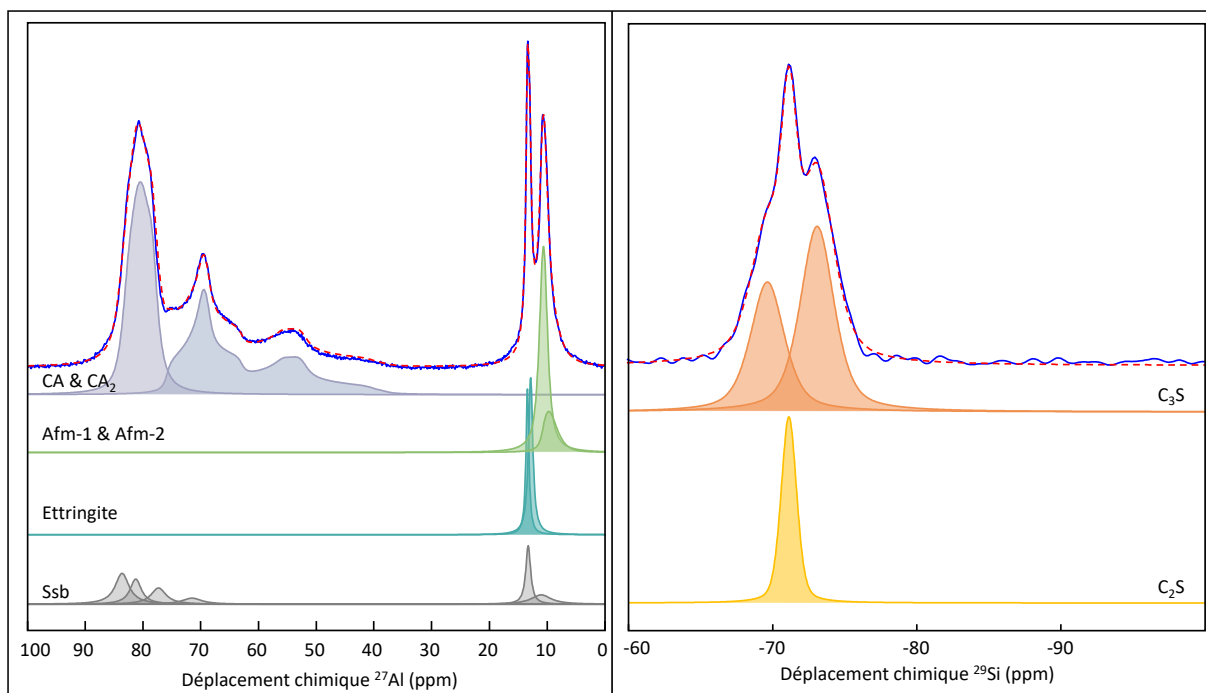


Figure 145 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-2 heures et leurs simulations

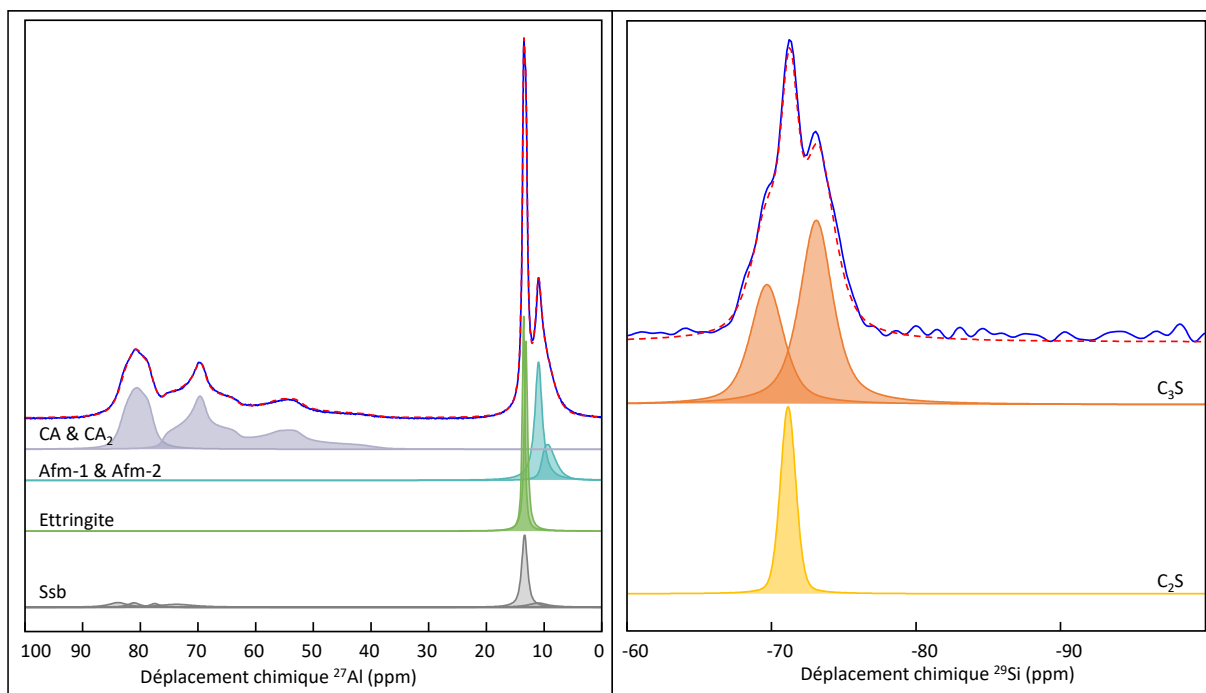


Figure 146 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-4 heures et leurs simulations

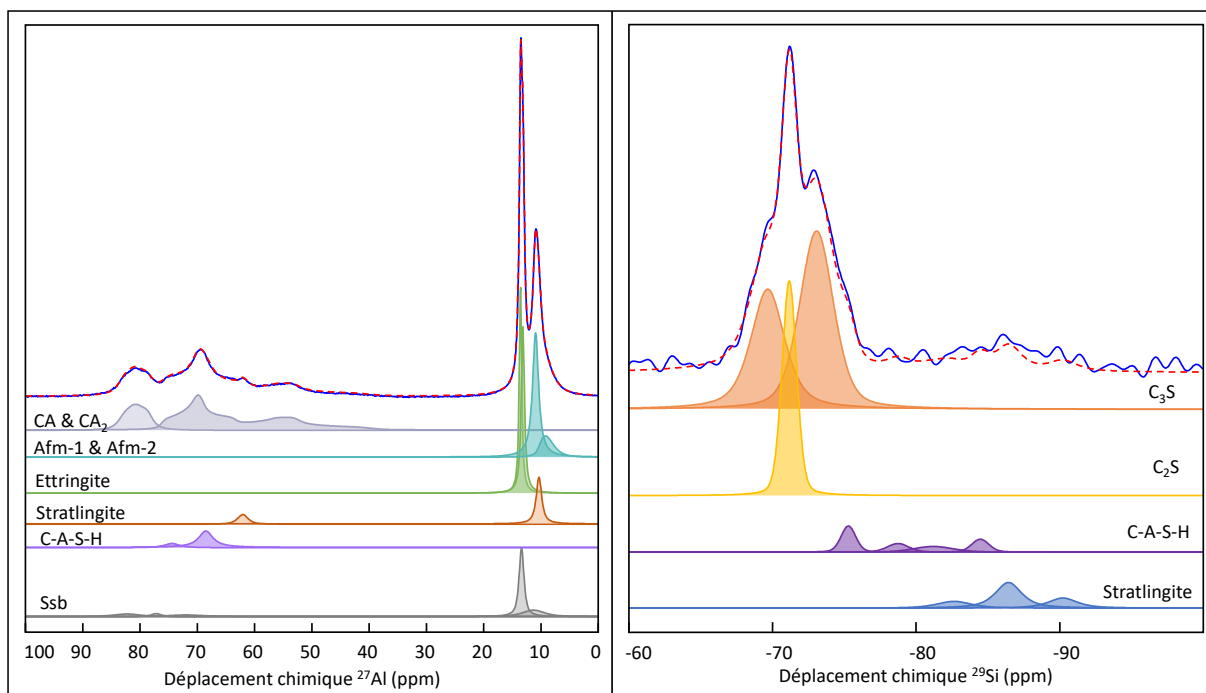


Figure 147 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-12 heures et leurs simulations

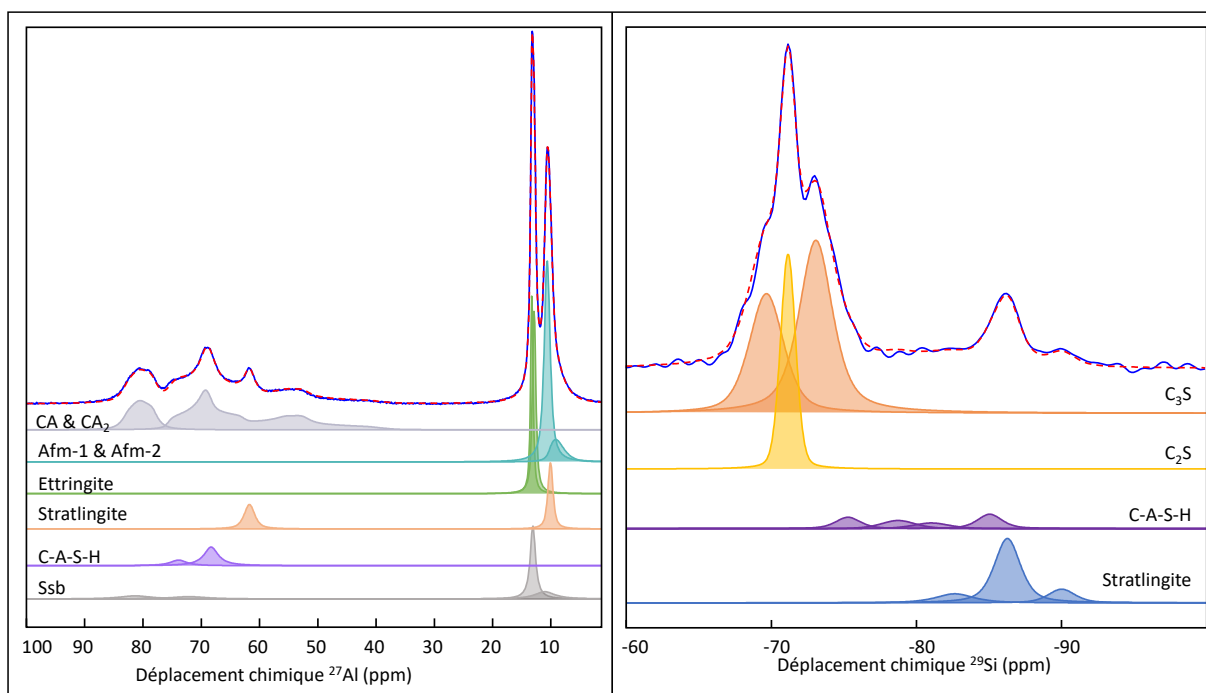


Figure 148 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-24 heures et leurs simulations

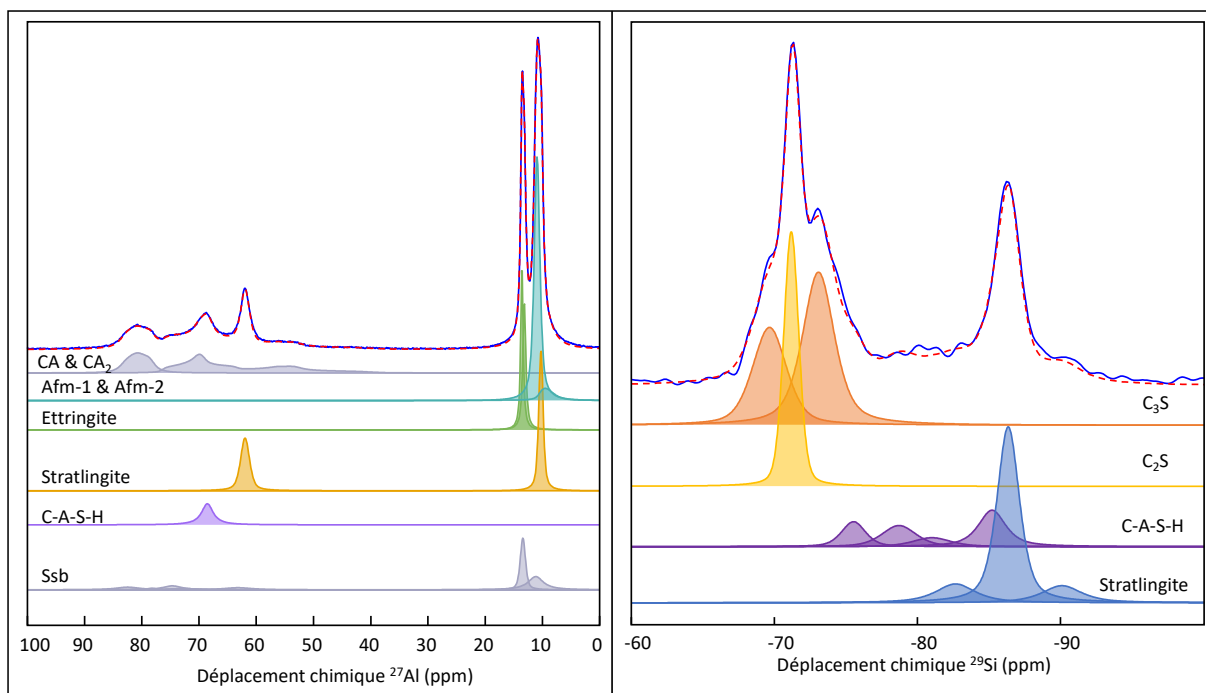


Figure 149 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-3 jours et leurs simulations

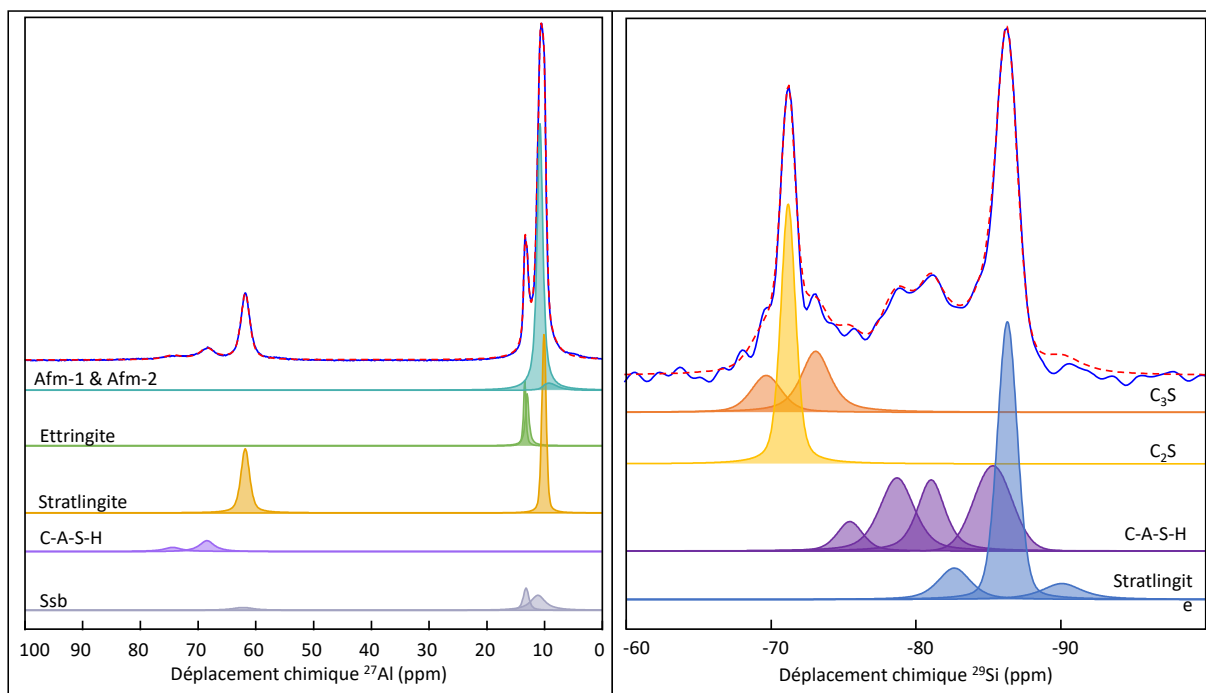


Figure 150 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-10 jours et leurs simulations

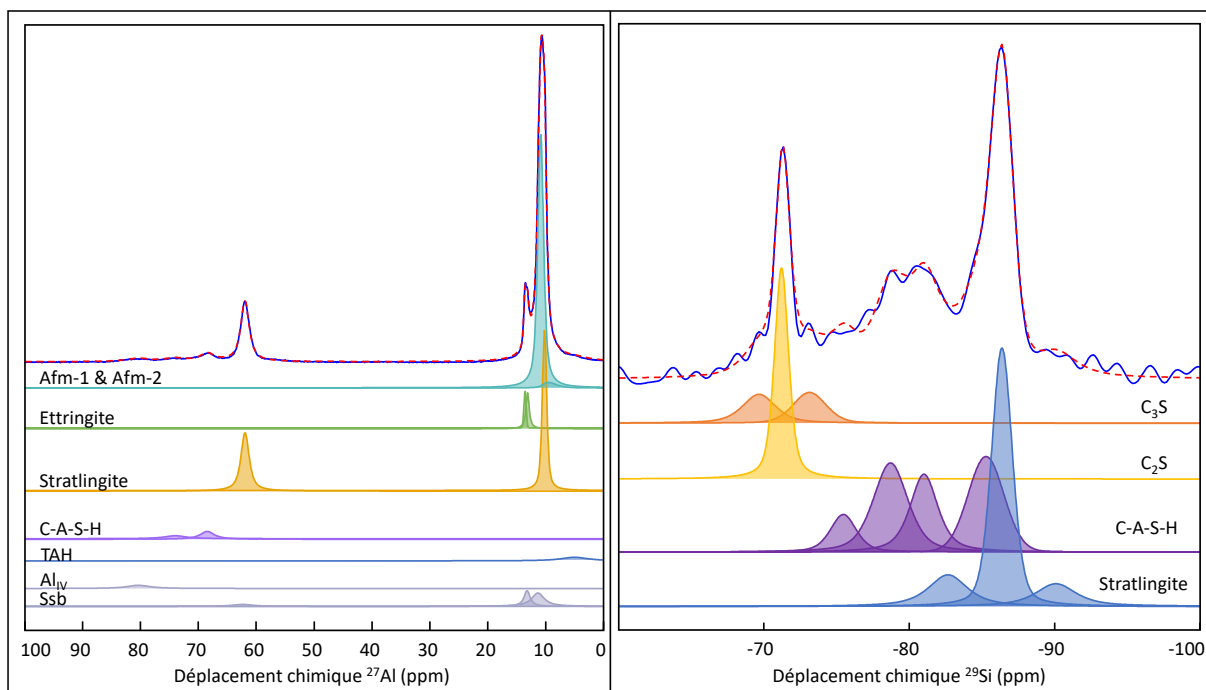


Figure 151 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-14 jours et leurs simulations

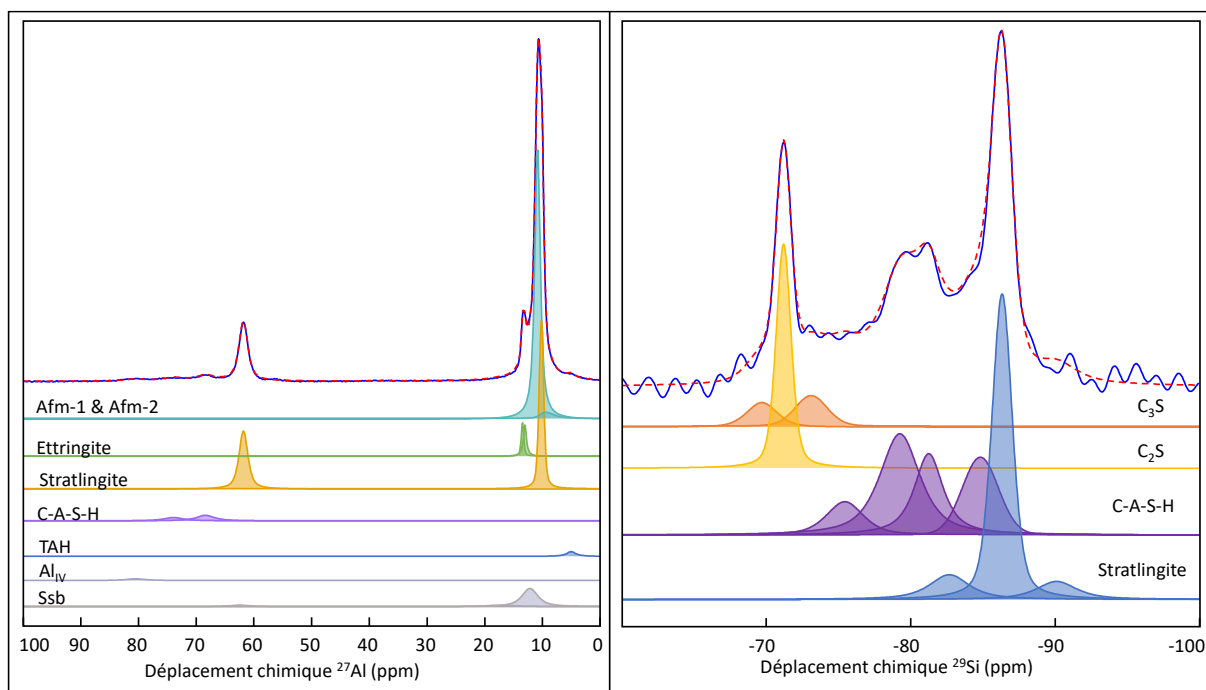


Figure 152 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-28 jours et leurs simulations

Annexe 2

Diffractogrammes des systèmes avec modificateurs de prise

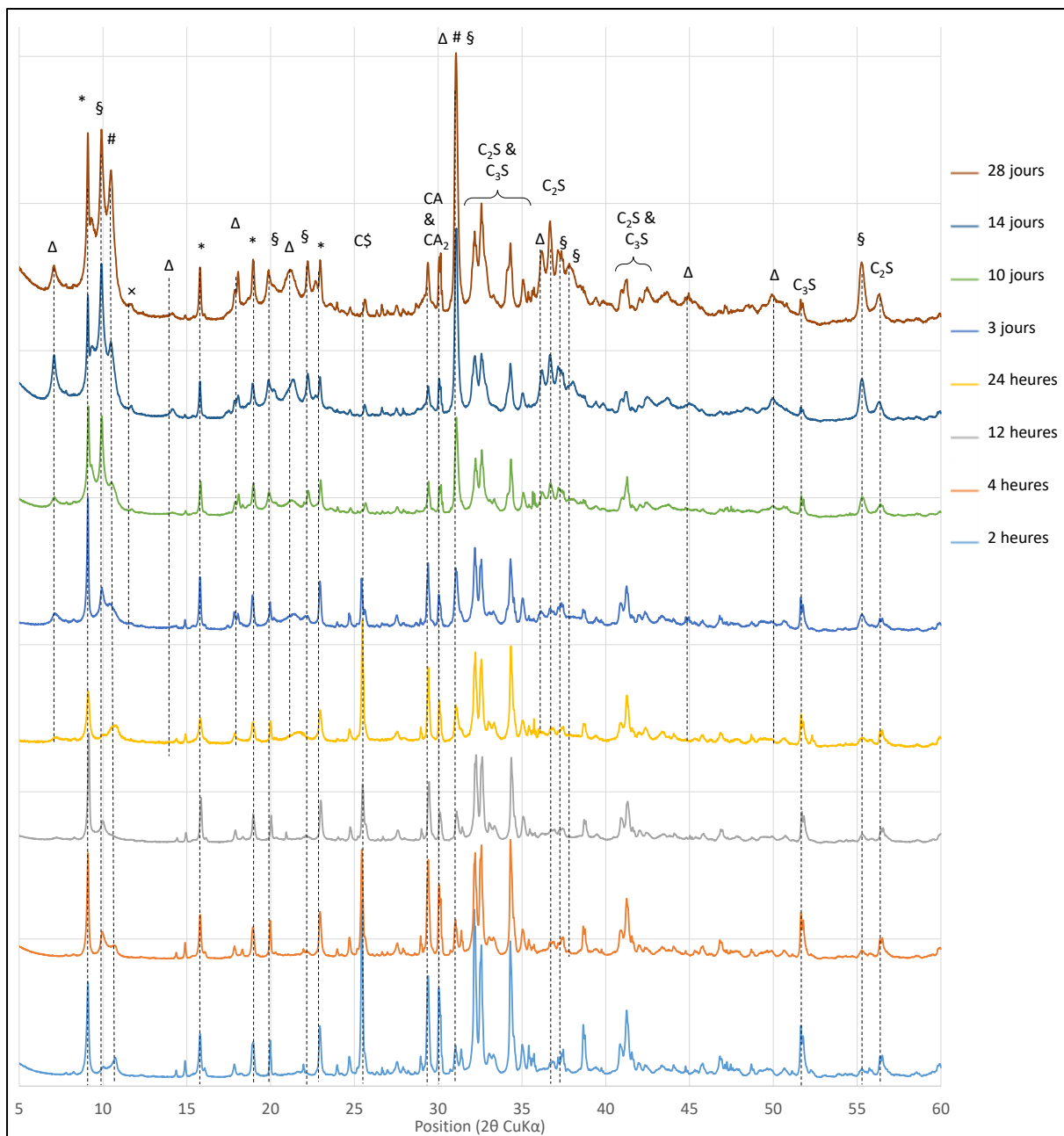


Figure 153 : Analyse par DRX des échantillons du système T1-Li hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ: Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm, #: AFm-2, x: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA₂: dialuminat de calcium, C₂S: belite, C₃S: alite)

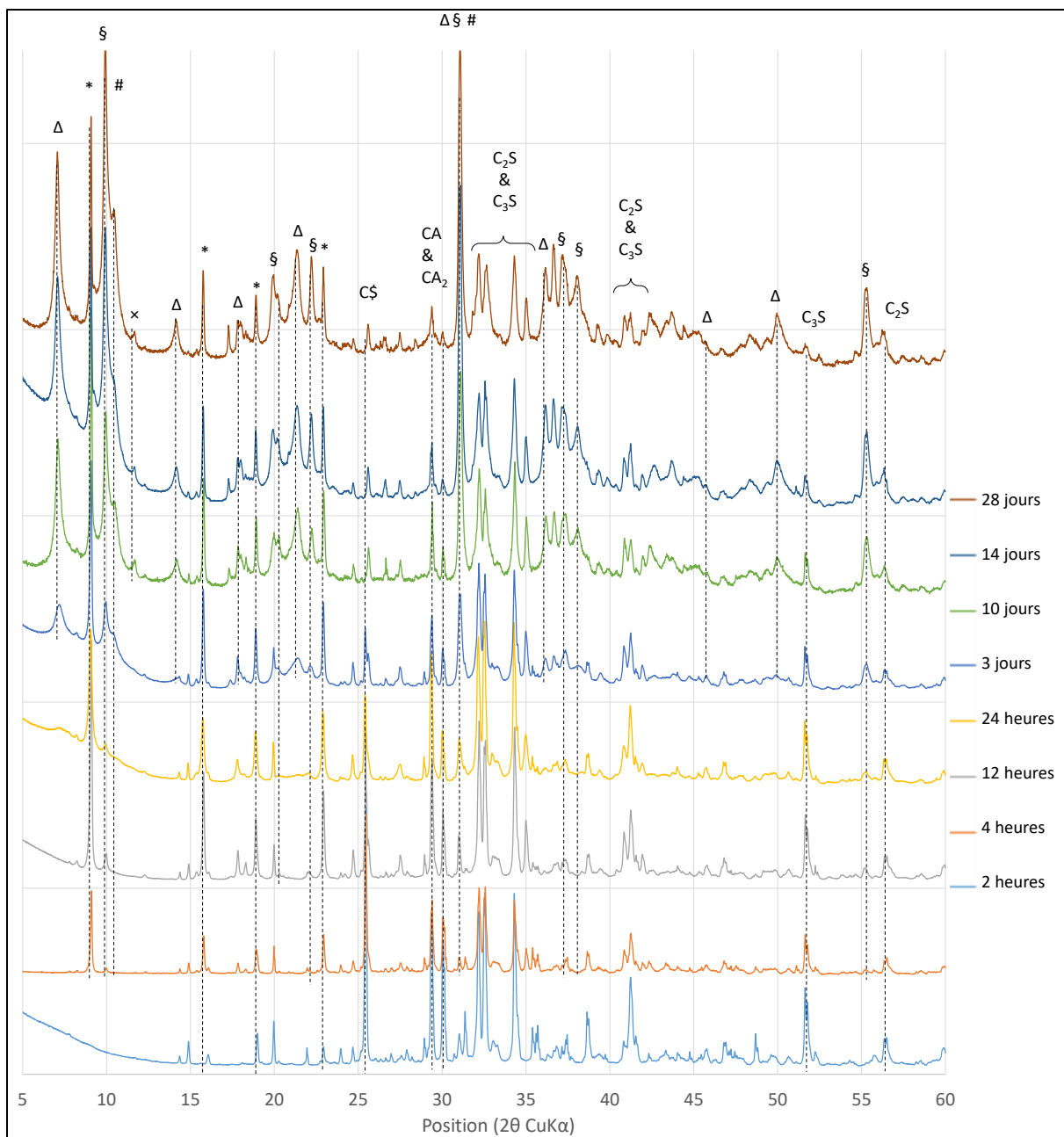


Figure 154 : Analyse par DRX des échantillons du système T1-Cit hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm, #: AFm-2, x: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA_2 : dialuminat de calcium, C_2S : belite, C_3S : alite)

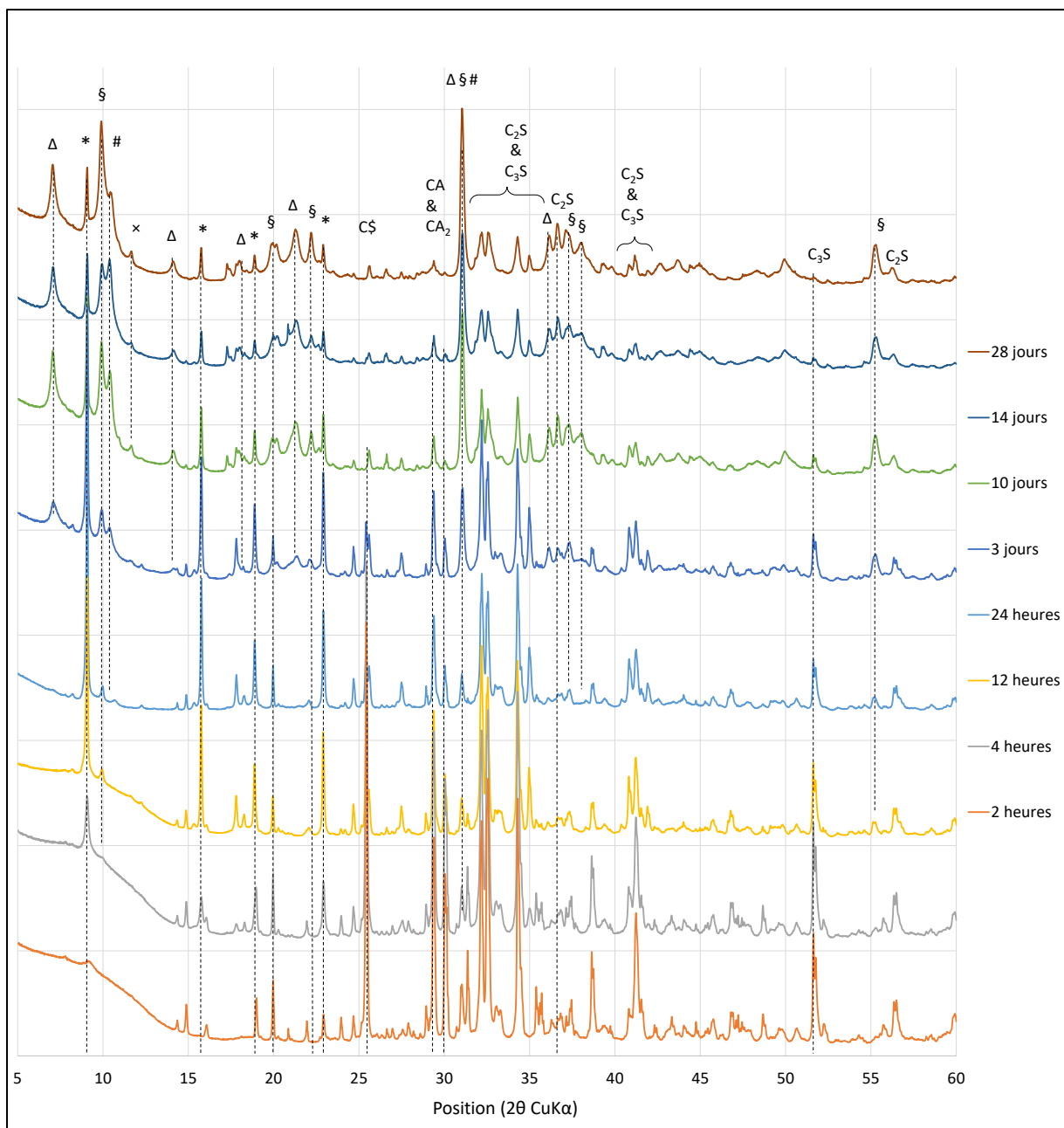


Figure 155 : Analyse par DRX des échantillons du système T1-Bic hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm, #: AFm-2, $\times$: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA₂: dialuminat de calcium, C₂S: belite, C₃S: alite)

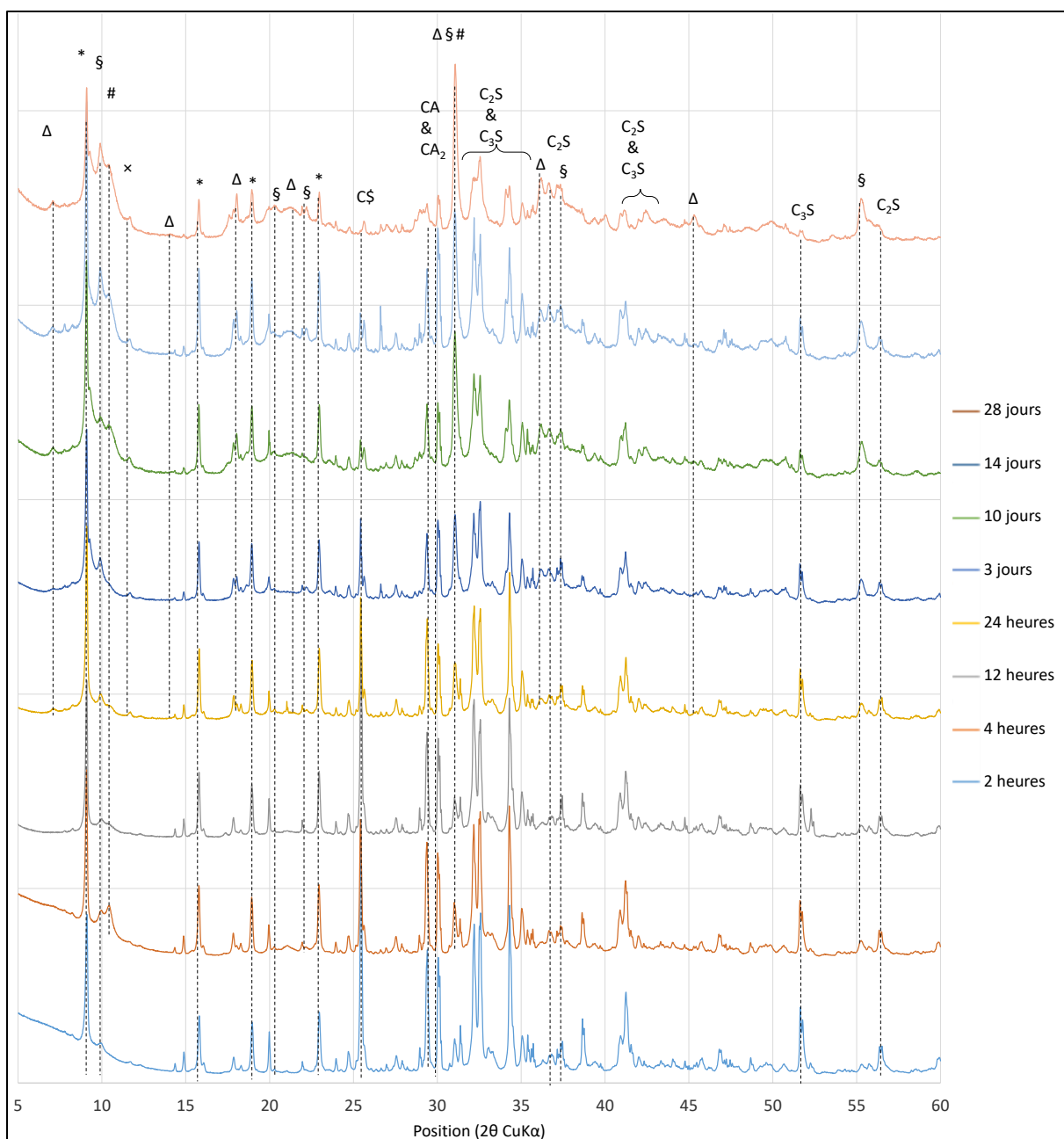


Figure 156 : Analyse par DRX des échantillons du système T1-Li-Cit hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm, #: AFm-2, x: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA₂: dialuminat de calcium, C₂S: belite, C₃S: alite)

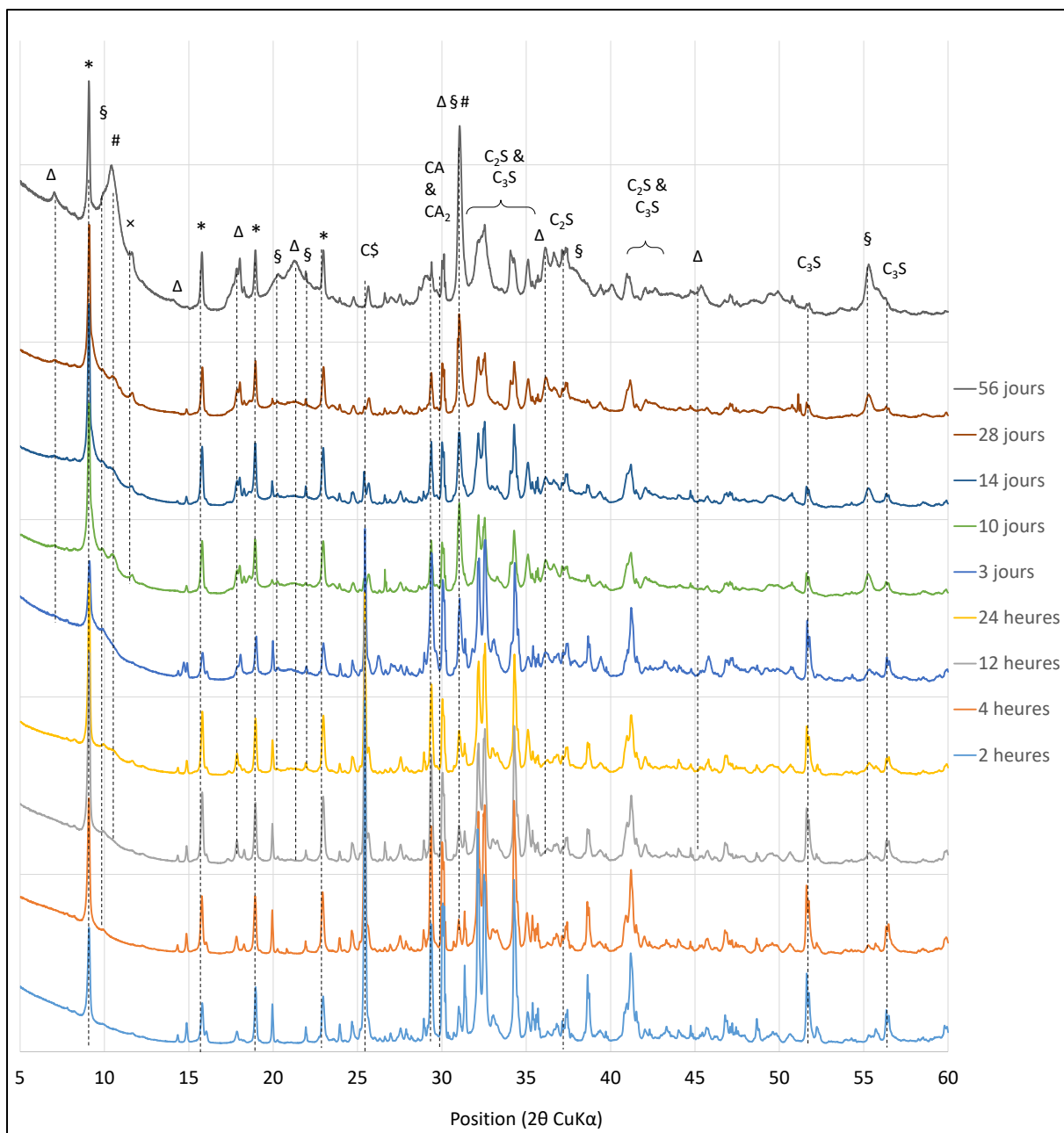


Figure 157 : Analyse par DRX des échantillons du système T1-Li-Cit-Bic hydratés entre deux heures et 28 jours, les phases ont été attribuées avec le logiciel EVA (Δ : Stratlingite, *: Ettringite, §: AFm, #: AFm-2, x: gypse, C\$: anhydrite, CA: aluminat de calcium, CA₂: dialuminat de calcium, C₂S: belite, C₃S: alite)

Annexe 3

Spectres RMN MAS ^{27}Al et ^{29}Si des systèmes avec modificateurs de prise

1- T1-Li

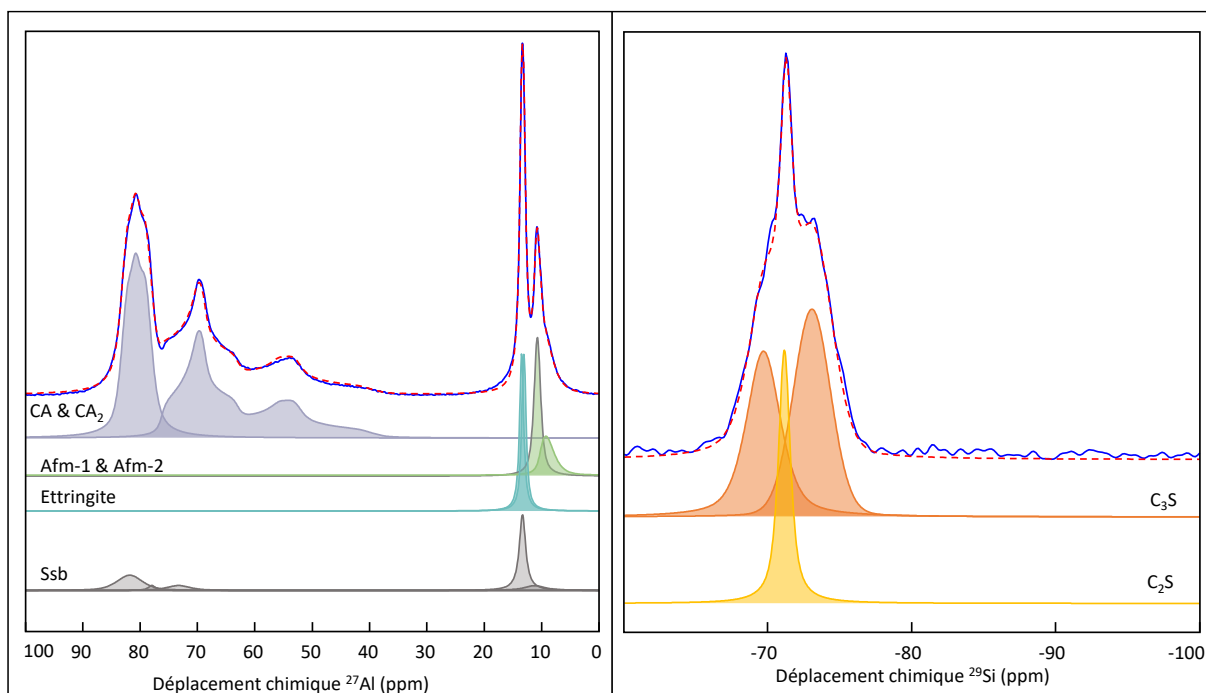


Figure 158 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 2 heures et leurs simulations

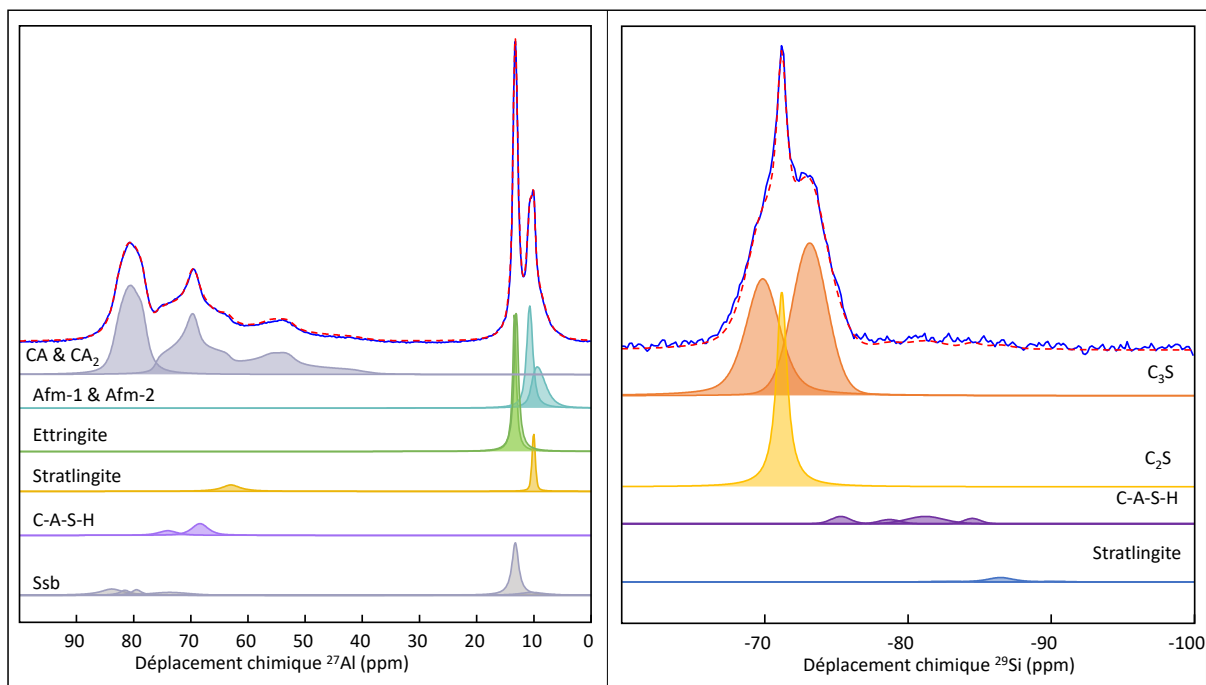


Figure 159 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 4 heures et leurs simulations

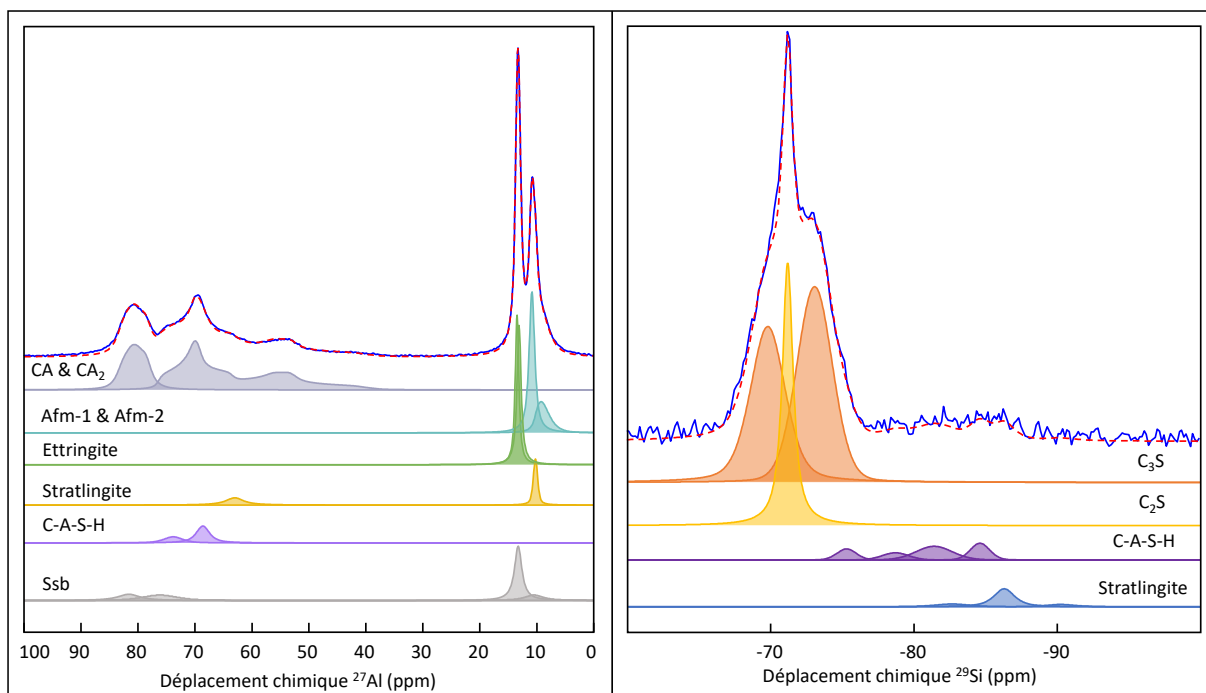


Figure 160 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 12 heures et leurs simulations

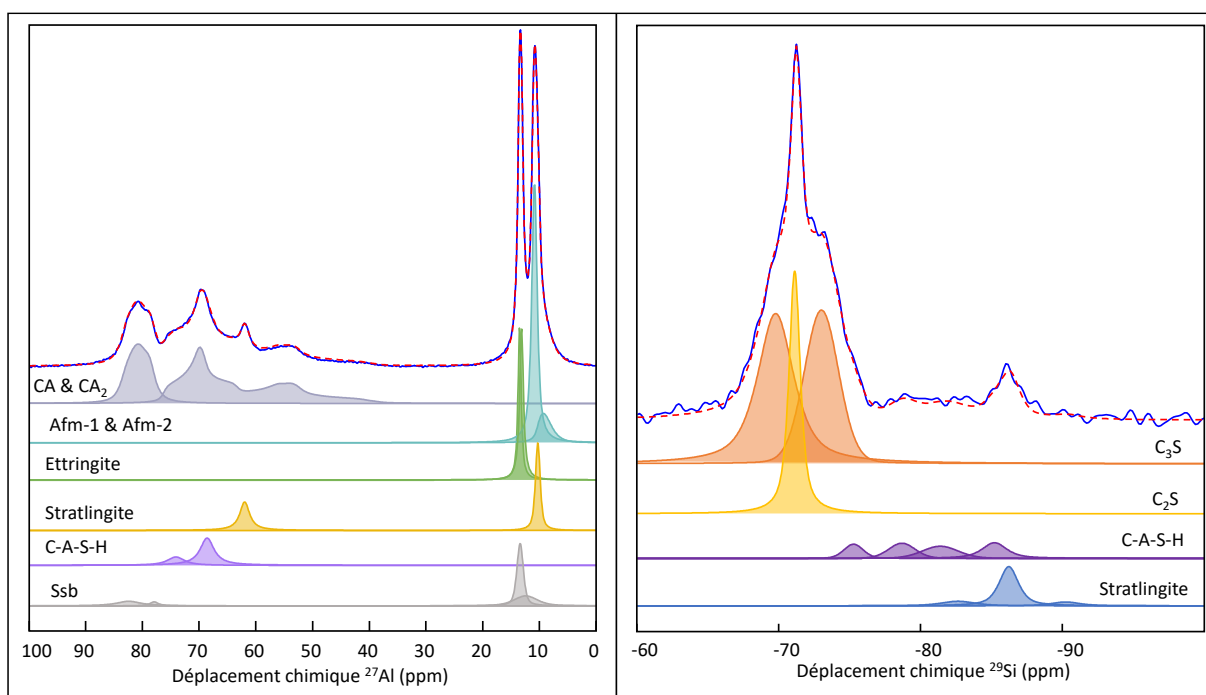


Figure 161 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 24 heures et leurs simulations

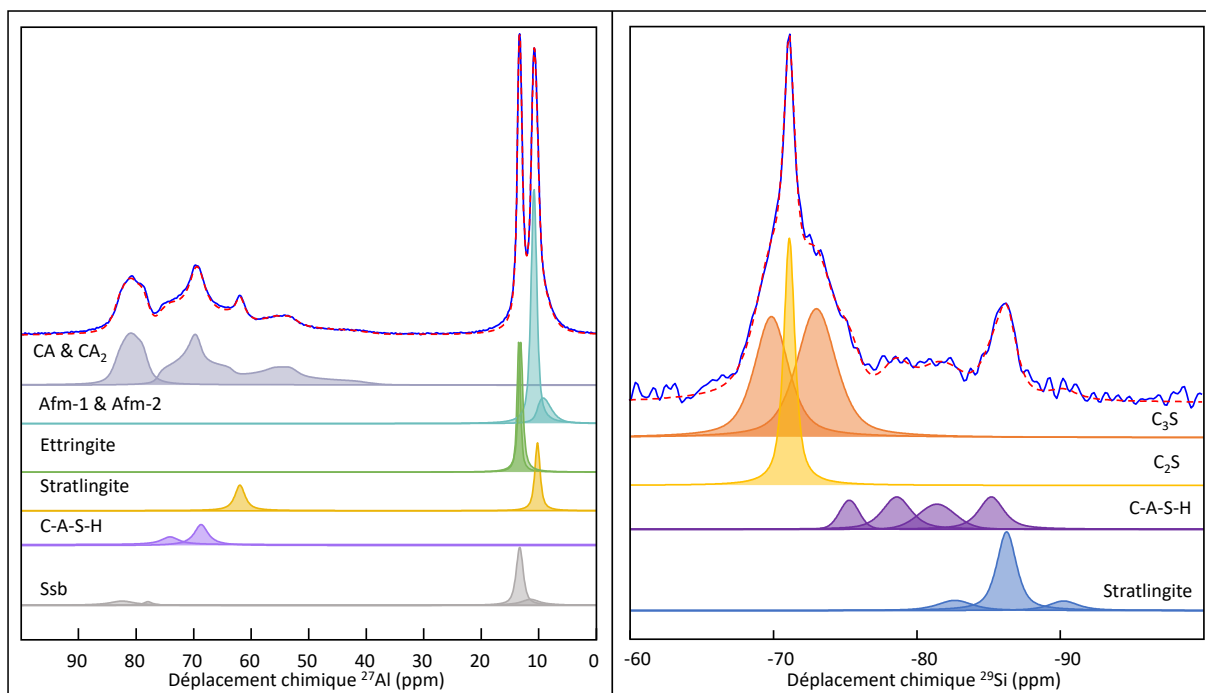


Figure 162 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 3 jours et leurs simulations

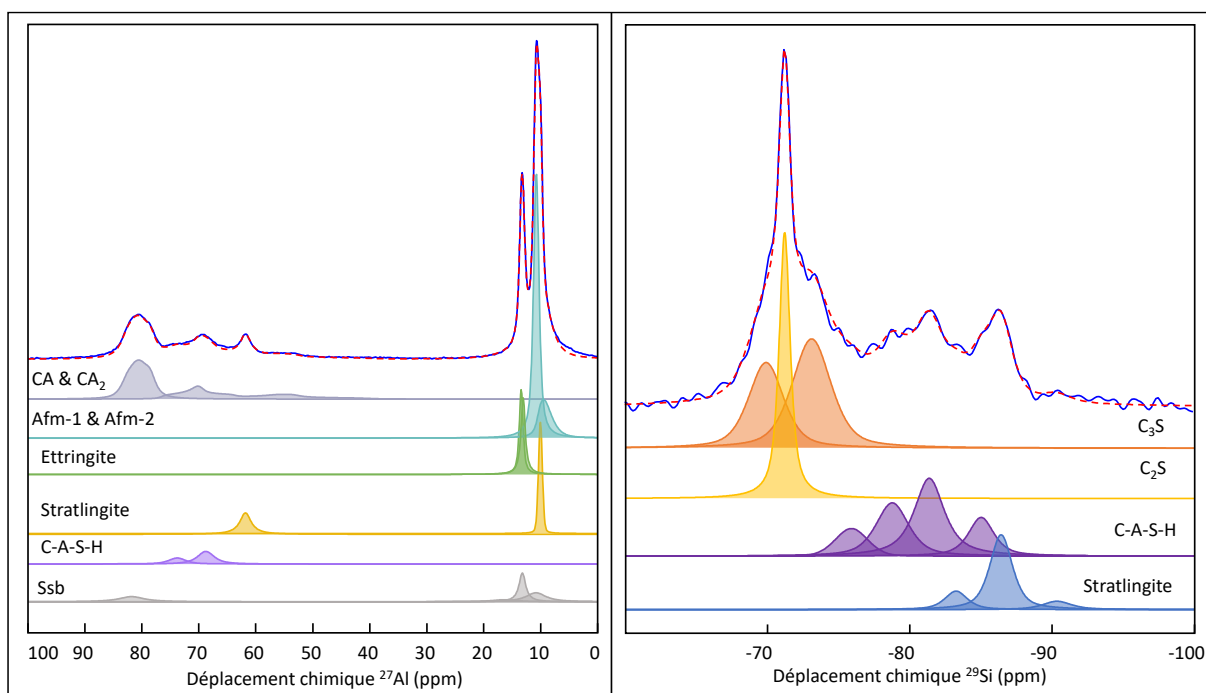


Figure 163 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 10 jours et leurs simulations

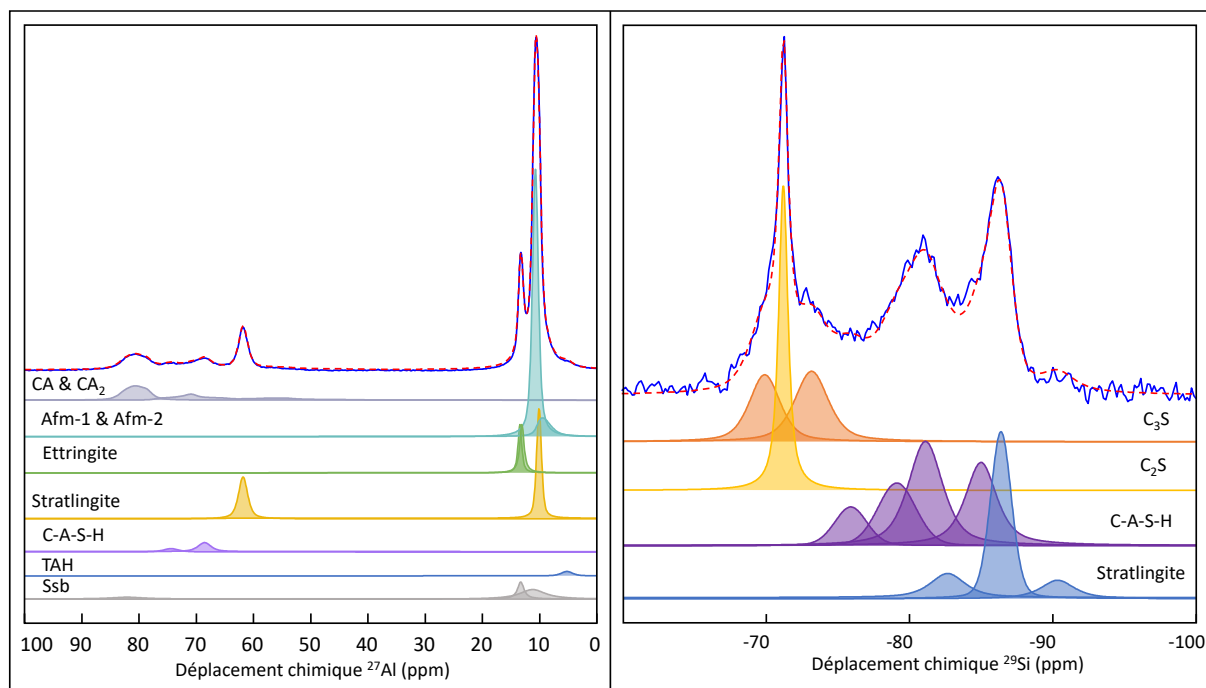


Figure 164 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 14 jours et leurs simulations

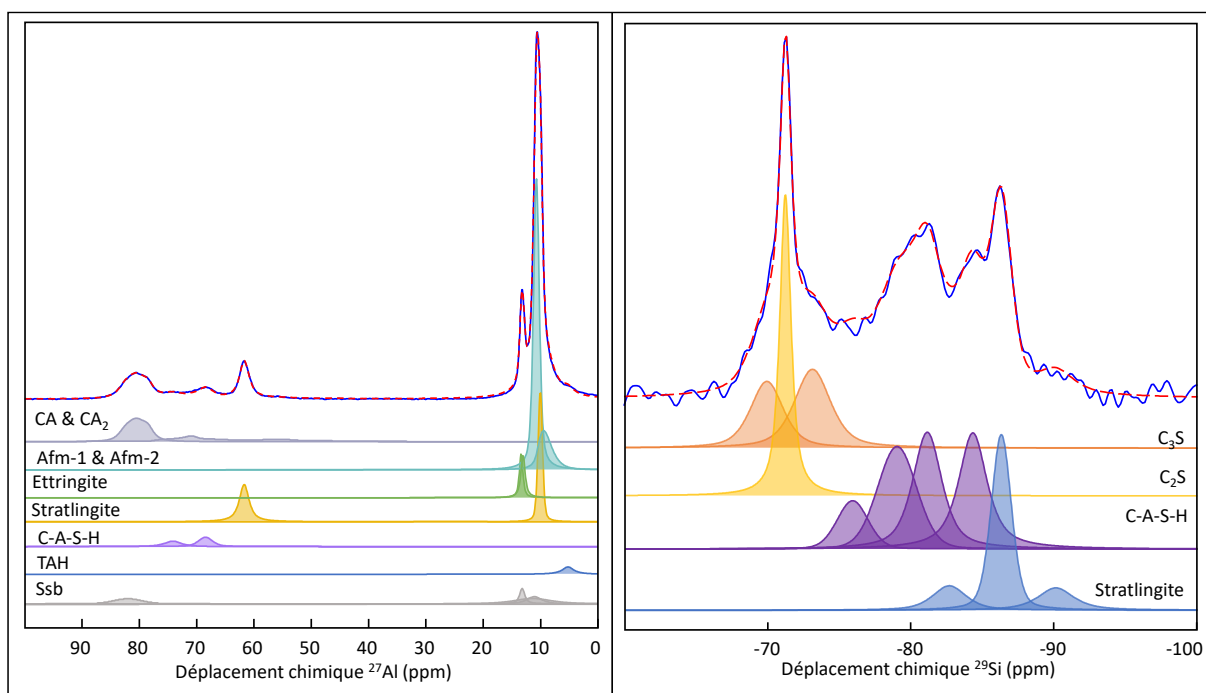


Figure 165 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li 28 jours et leurs simulations

2- T1-Cit

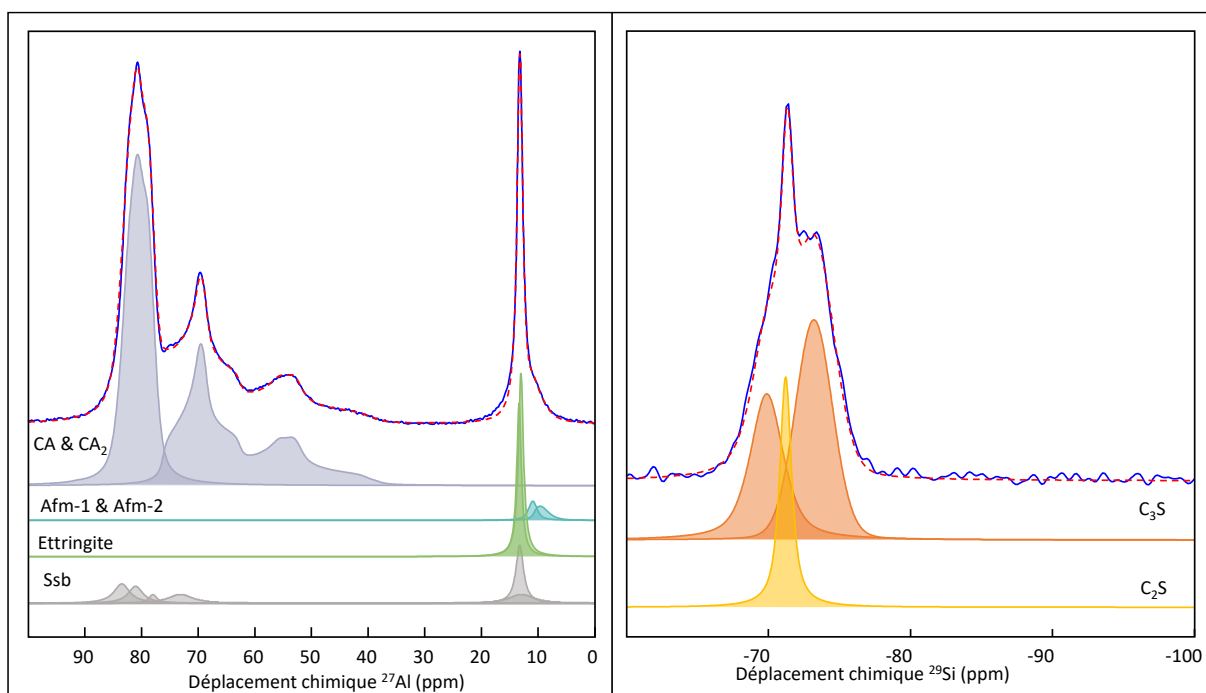


Figure 166 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 2 heures et leurs simulations

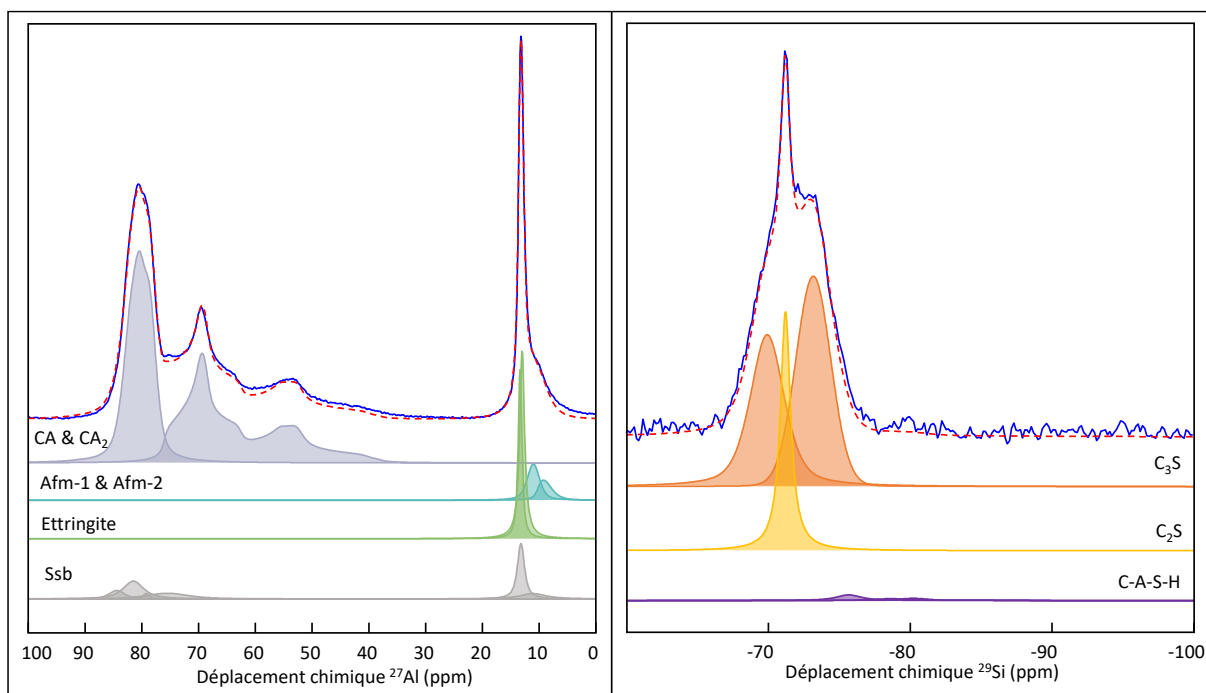


Figure 167 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 4 heures et leurs simulations

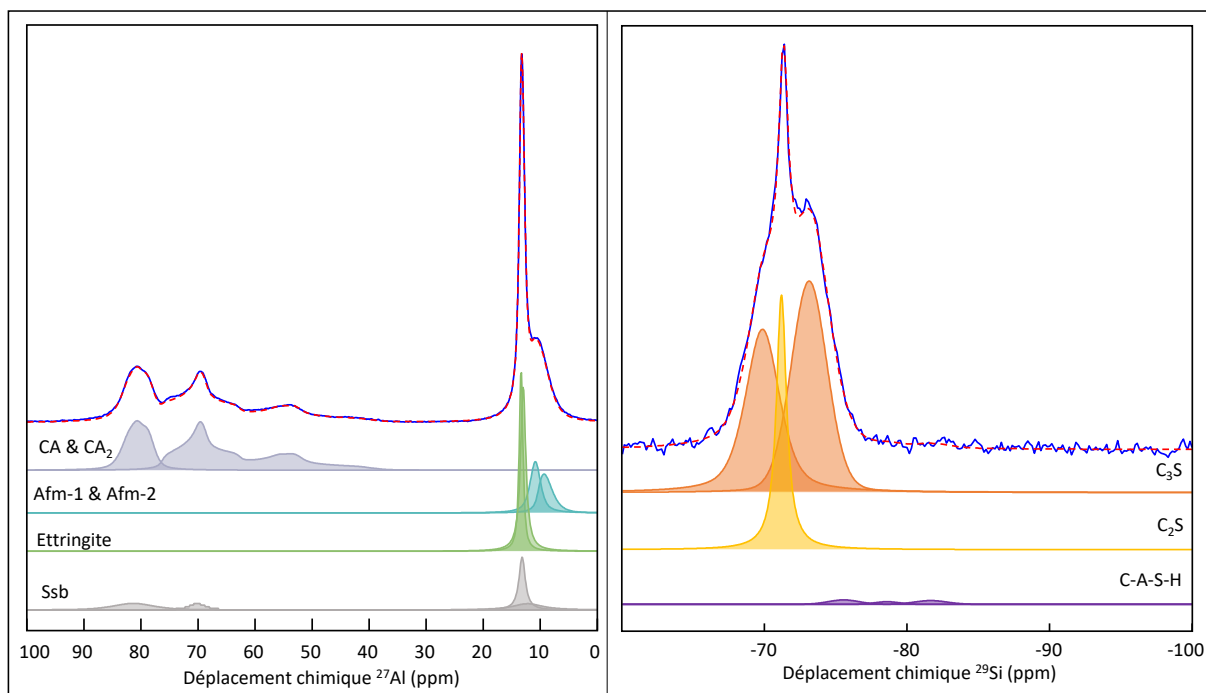


Figure 168 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 12 heures et leurs simulations

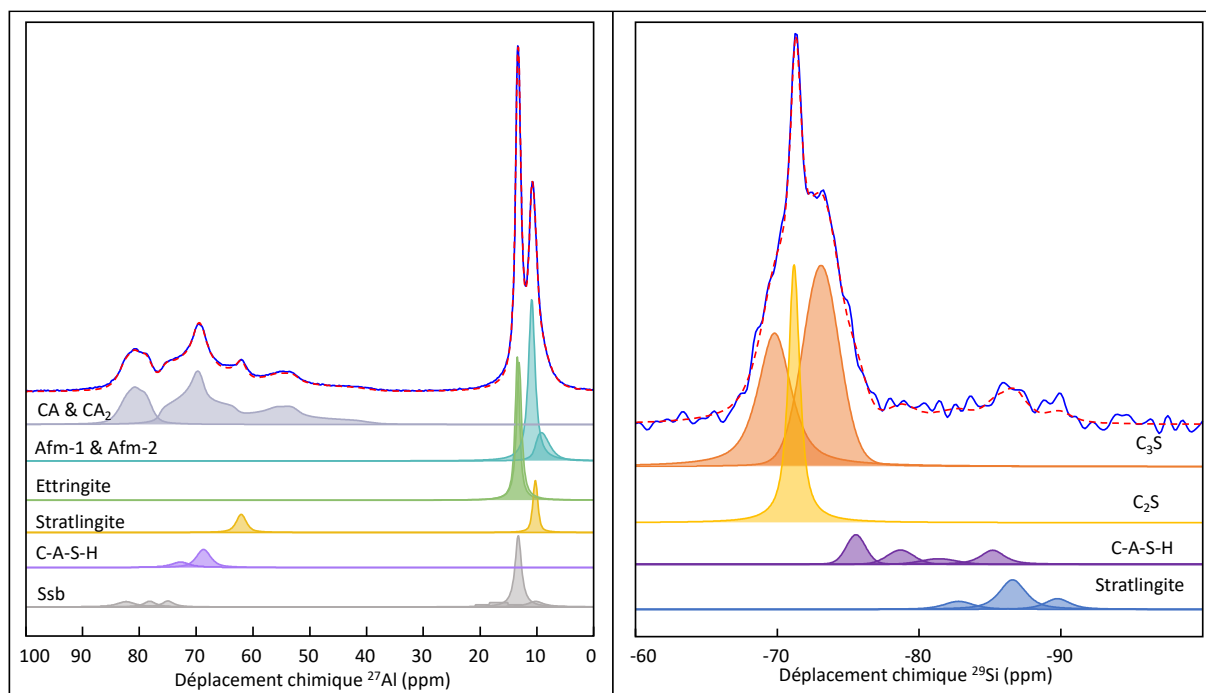


Figure 169 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 24 heures et leurs simulations

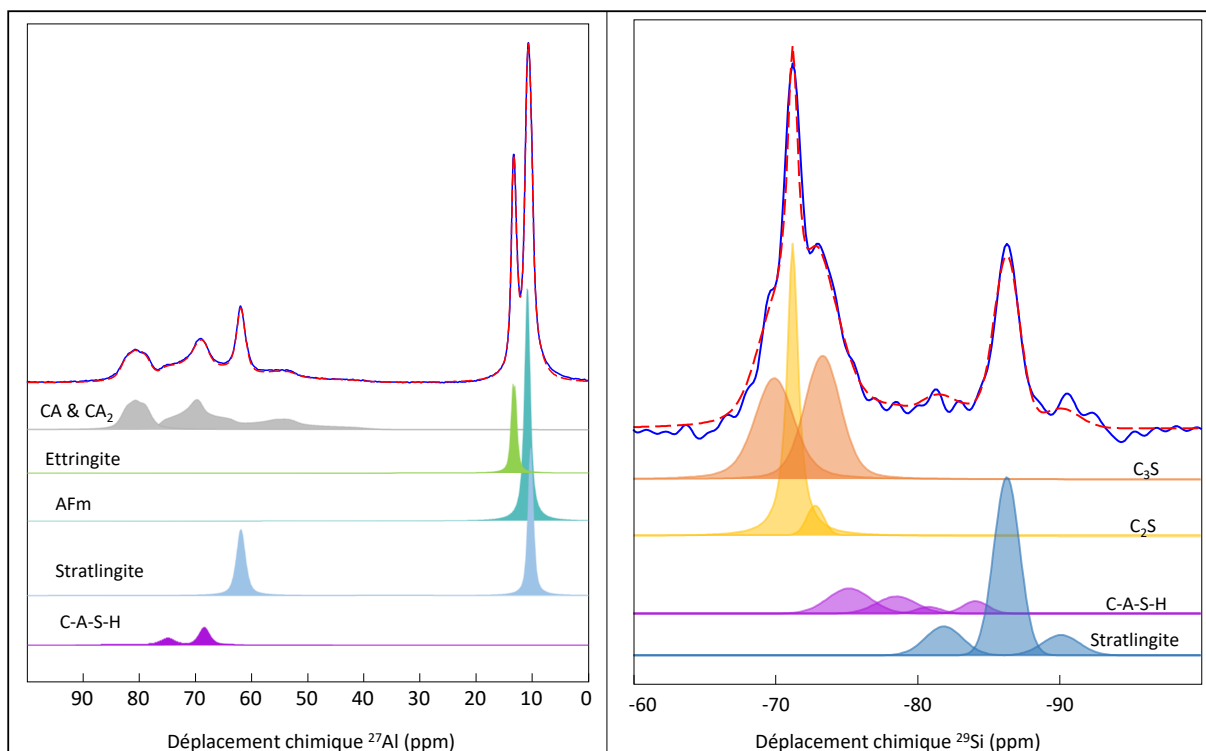


Figure 170 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 3 jours et leurs simulations

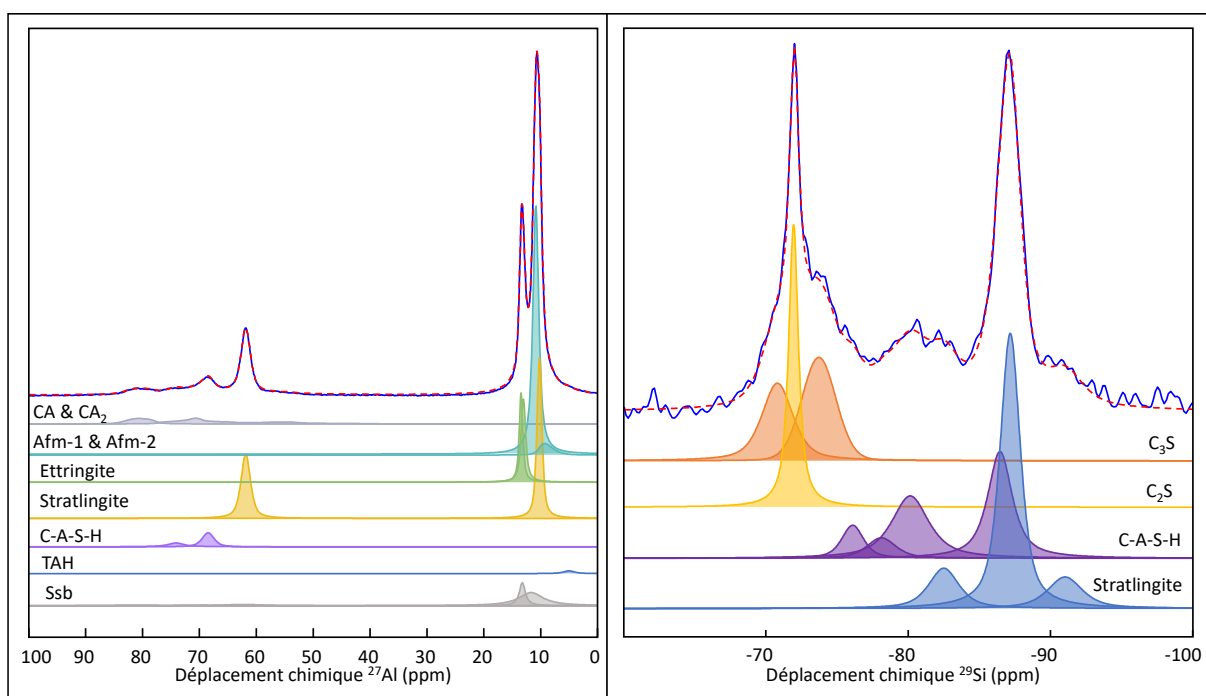


Figure 171 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 10 jours et leurs simulations

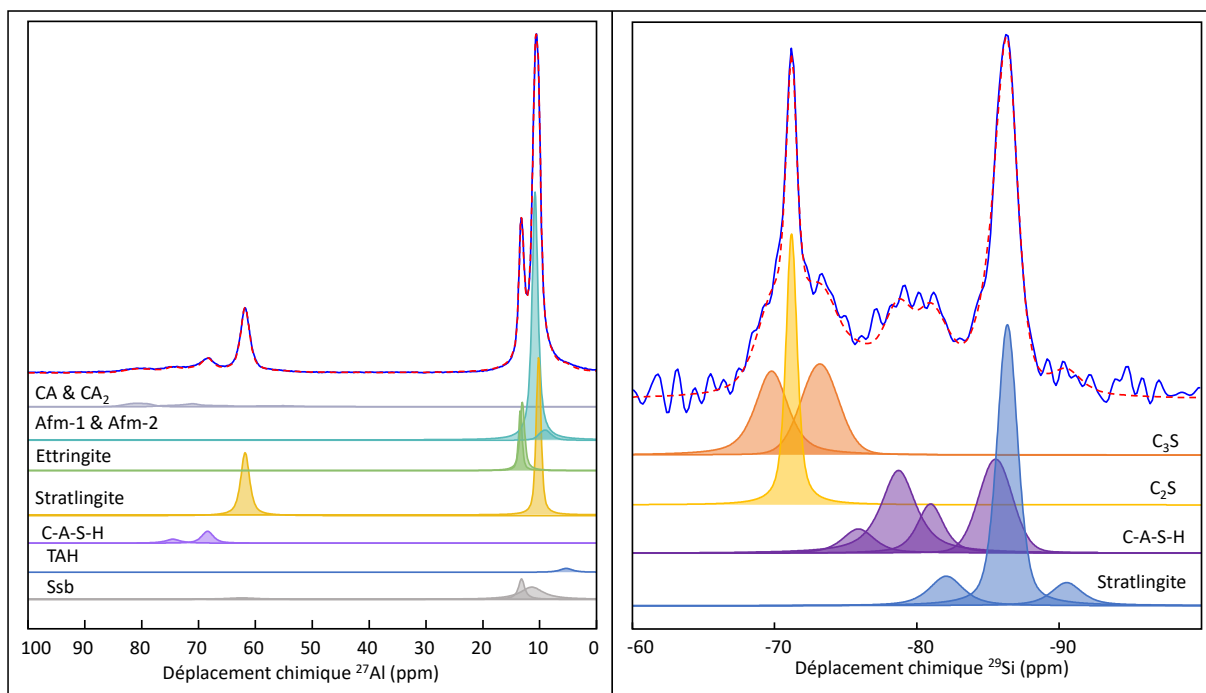


Figure 172 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 14 jours et leurs simulations

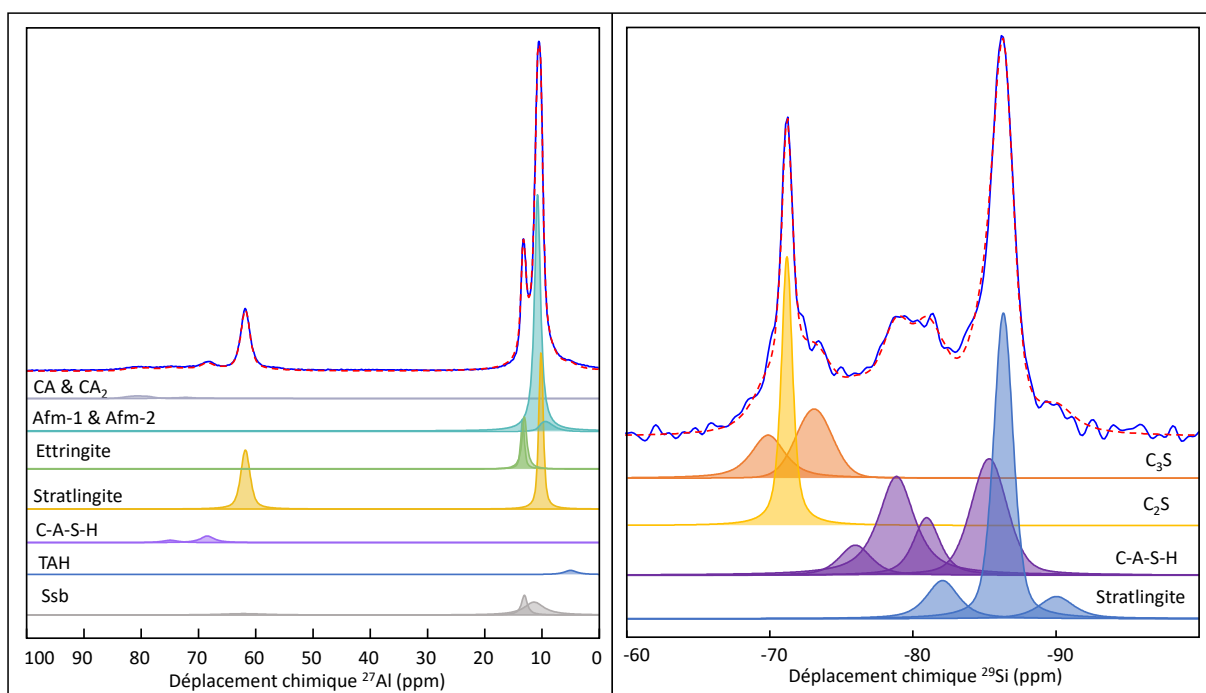


Figure 173 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Cit 28 jours et leurs simulations

3- T1-Bic

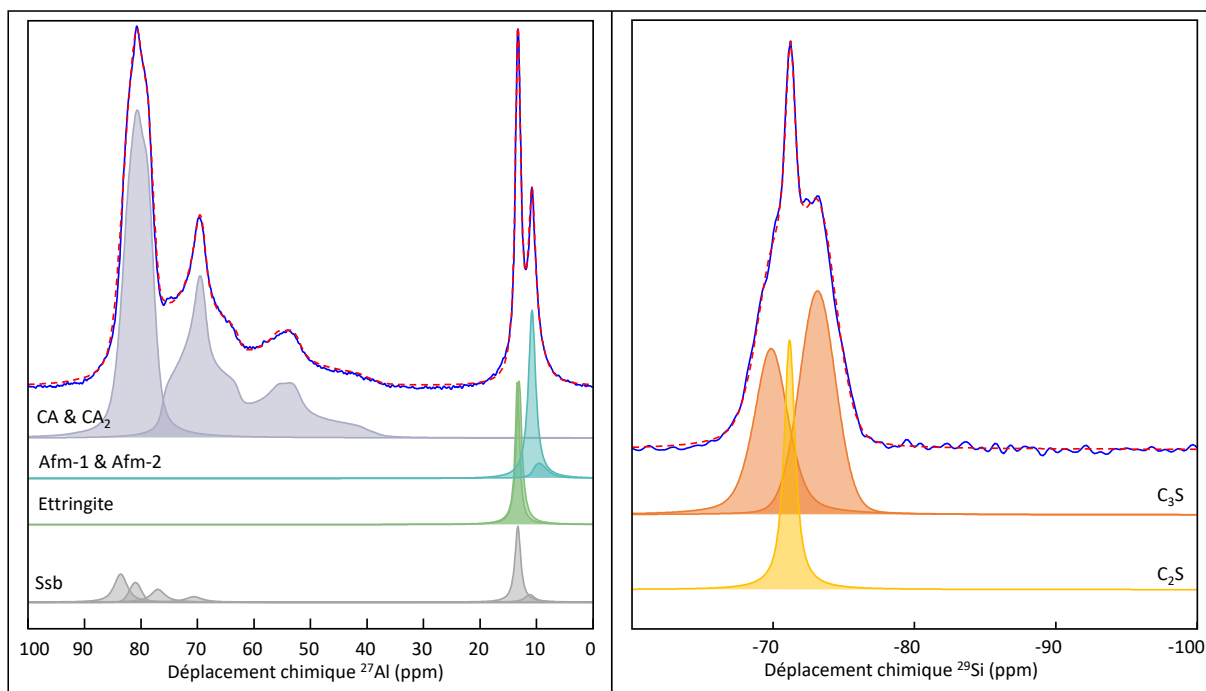


Figure 174 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 2 heures et leurs simulations

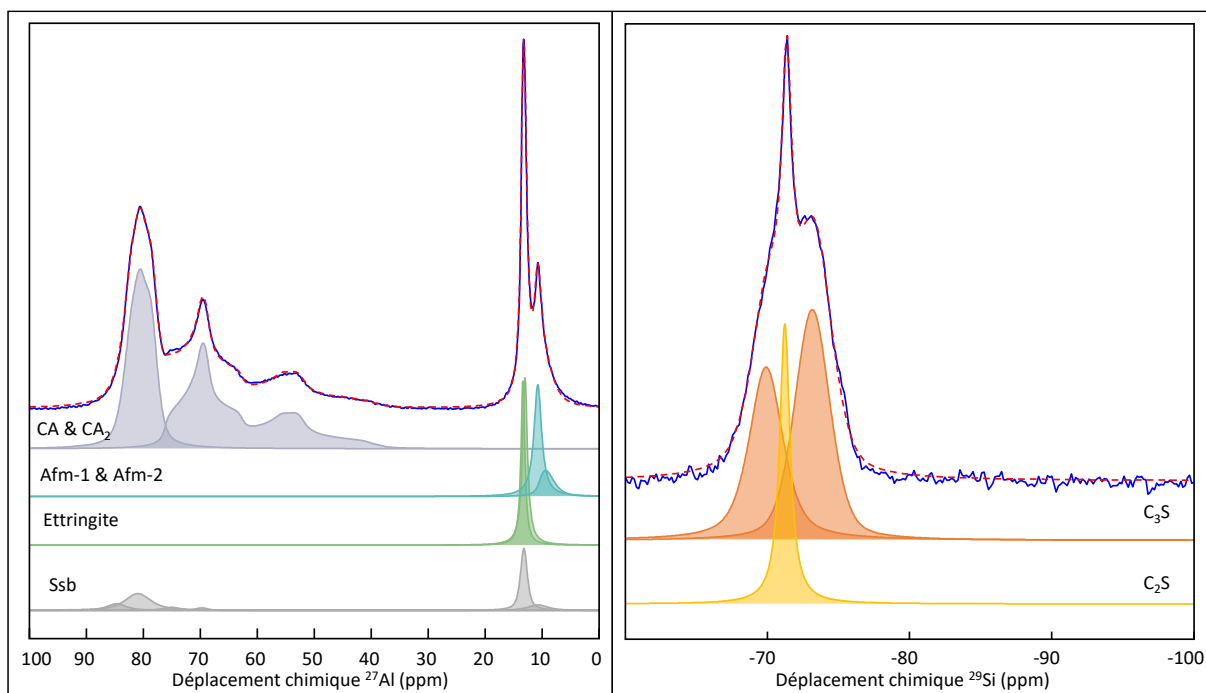


Figure 175 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 4 heures et leurs simulations

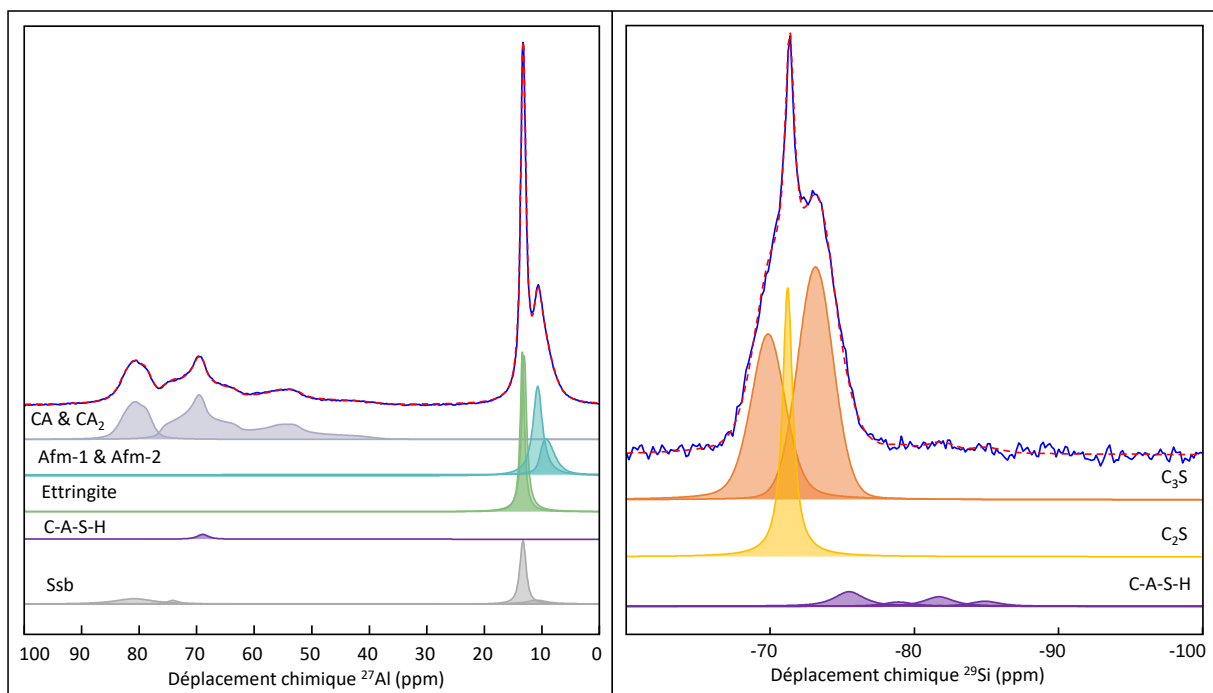


Figure 176 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 12 heures et leurs simulations

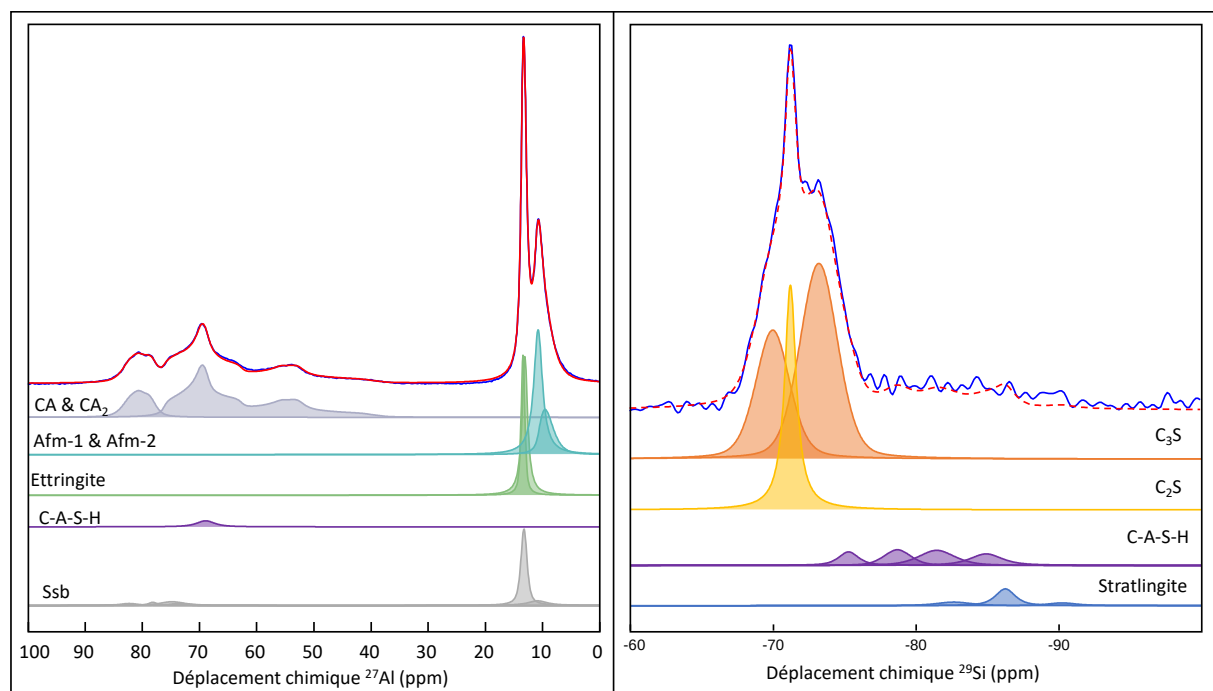


Figure 177 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 24 heures et leurs simulations

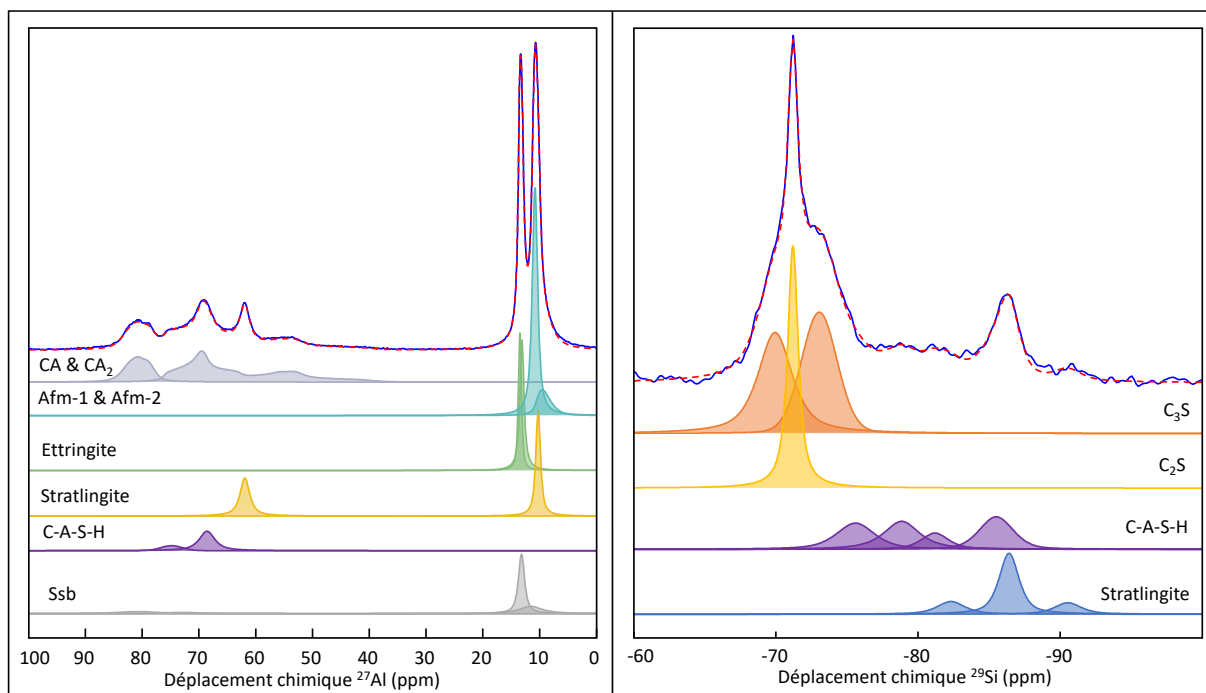


Figure 178 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 3 jours et leurs simulations

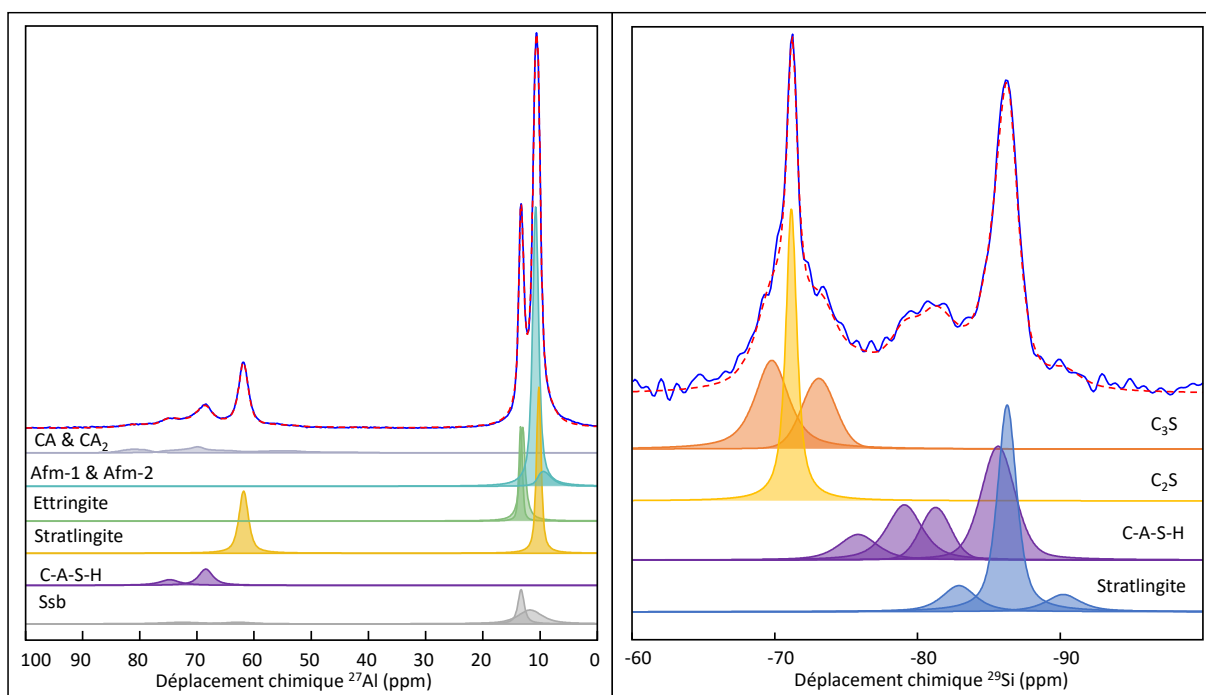


Figure 179 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 10 jours et leurs simulations

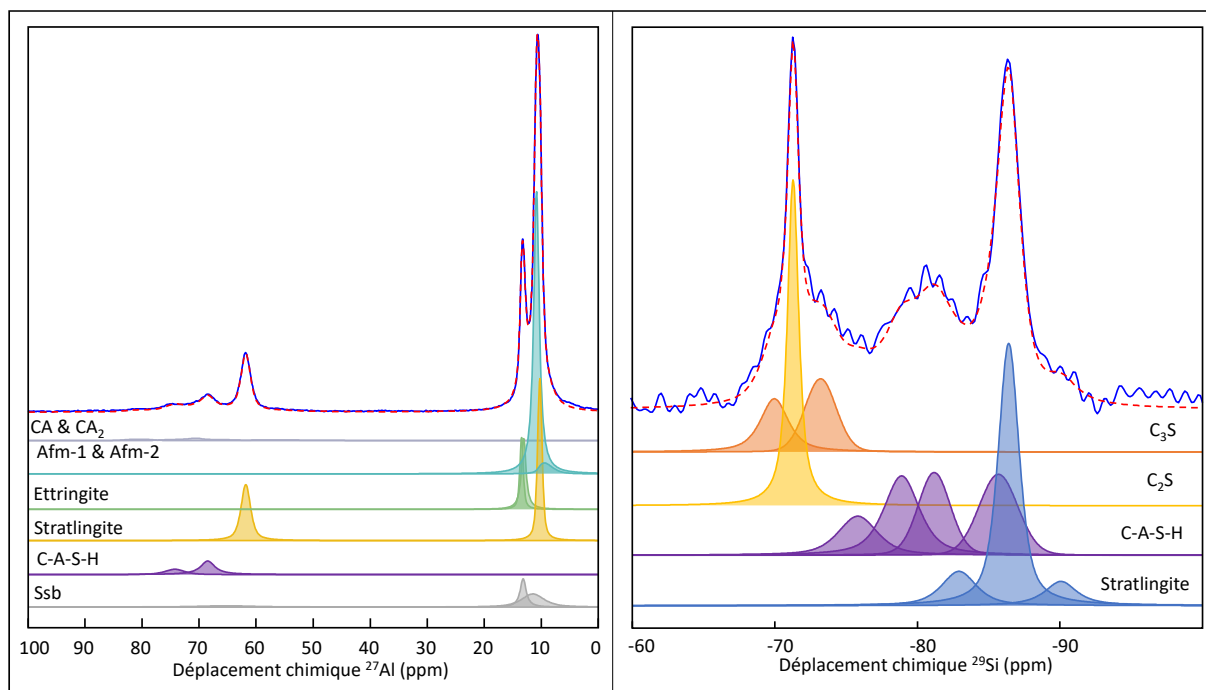


Figure 180 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 14 jours et leurs simulations

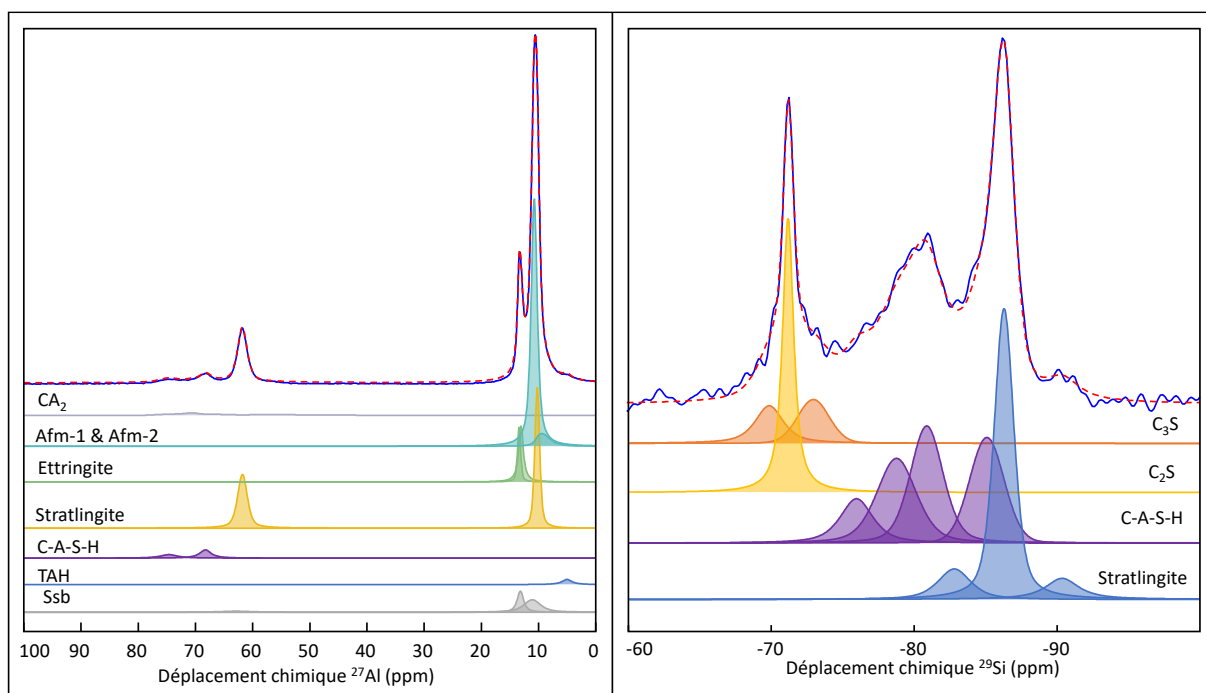


Figure 181 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Bic 28 jours et leurs simulations

4- T1-Li-Cit

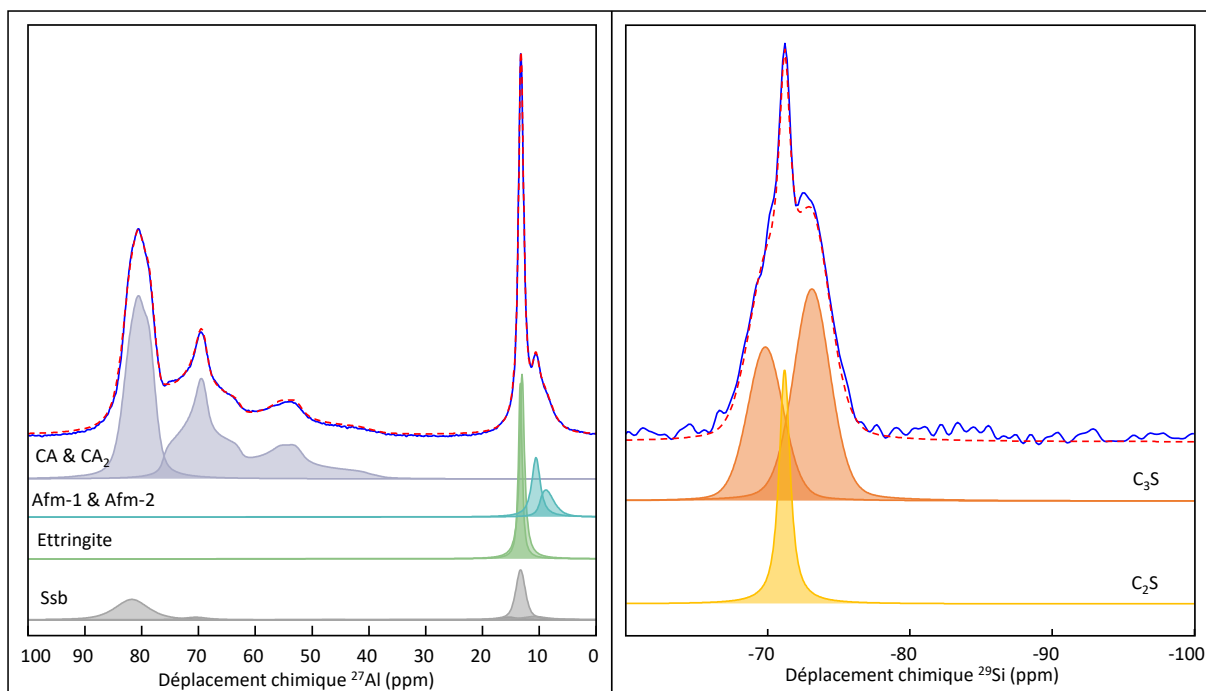


Figure 182 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 2 heures et leurs simulations

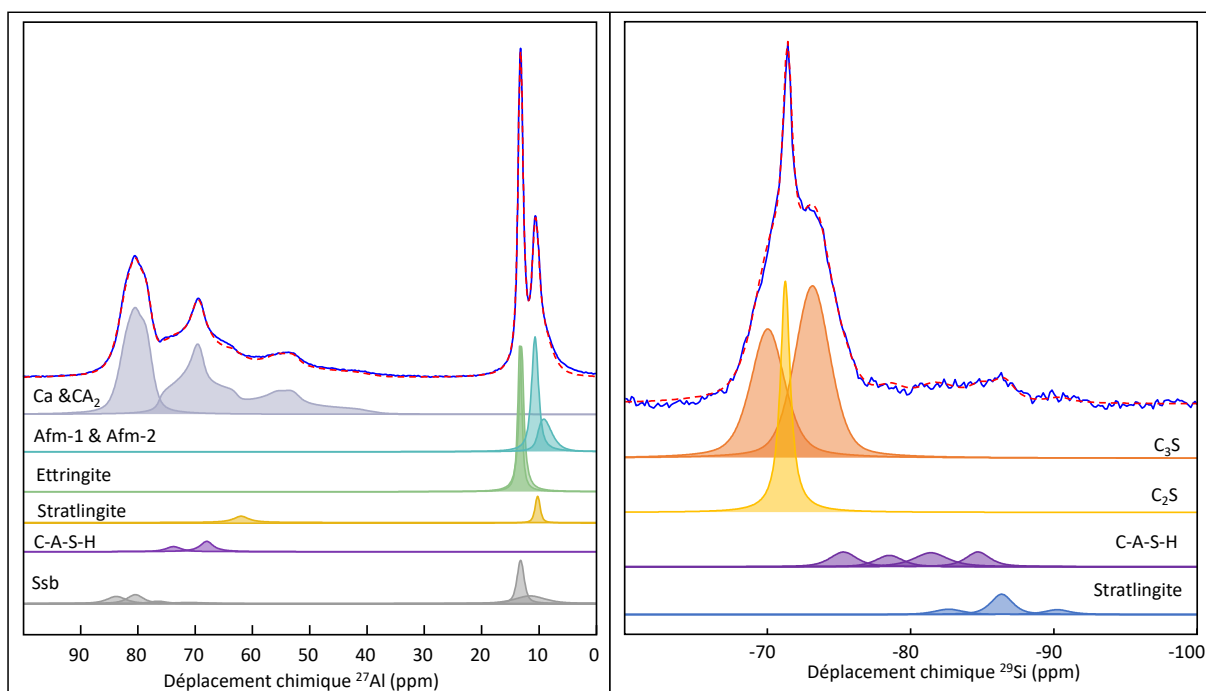


Figure 183 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 4 heures et leurs simulations

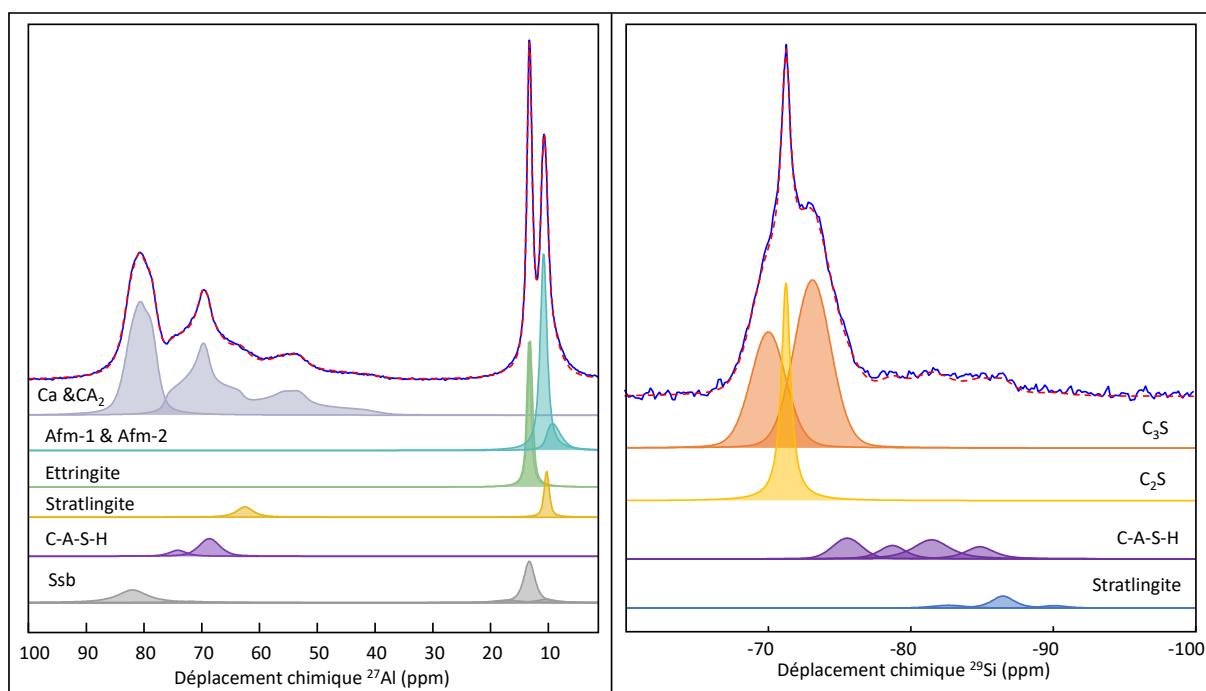


Figure 184 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 12 heures et leurs simulations

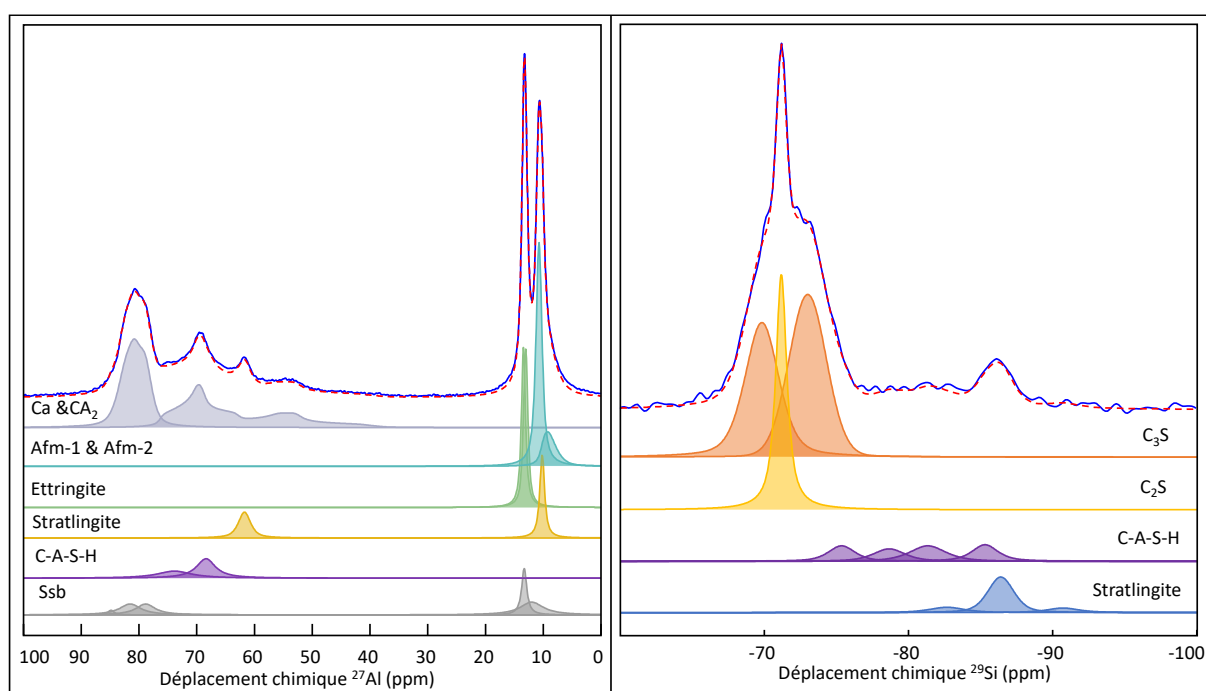


Figure 185 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 24 heures et leurs simulations

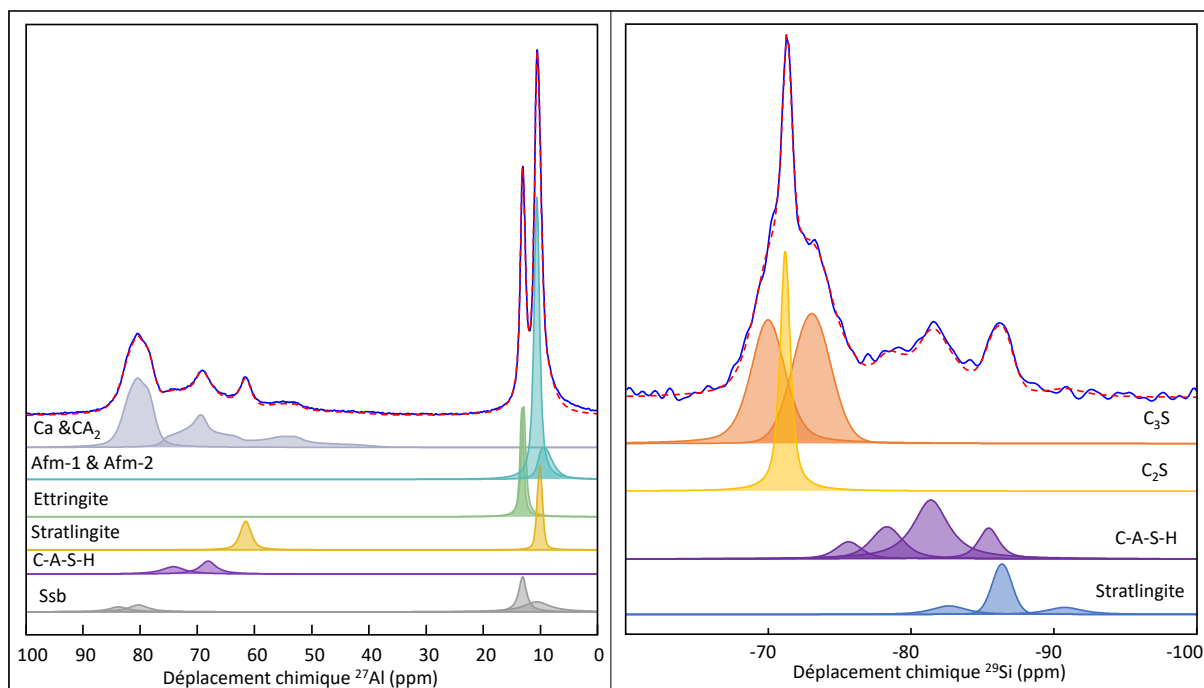


Figure 186 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 3 jours et leurs simulations

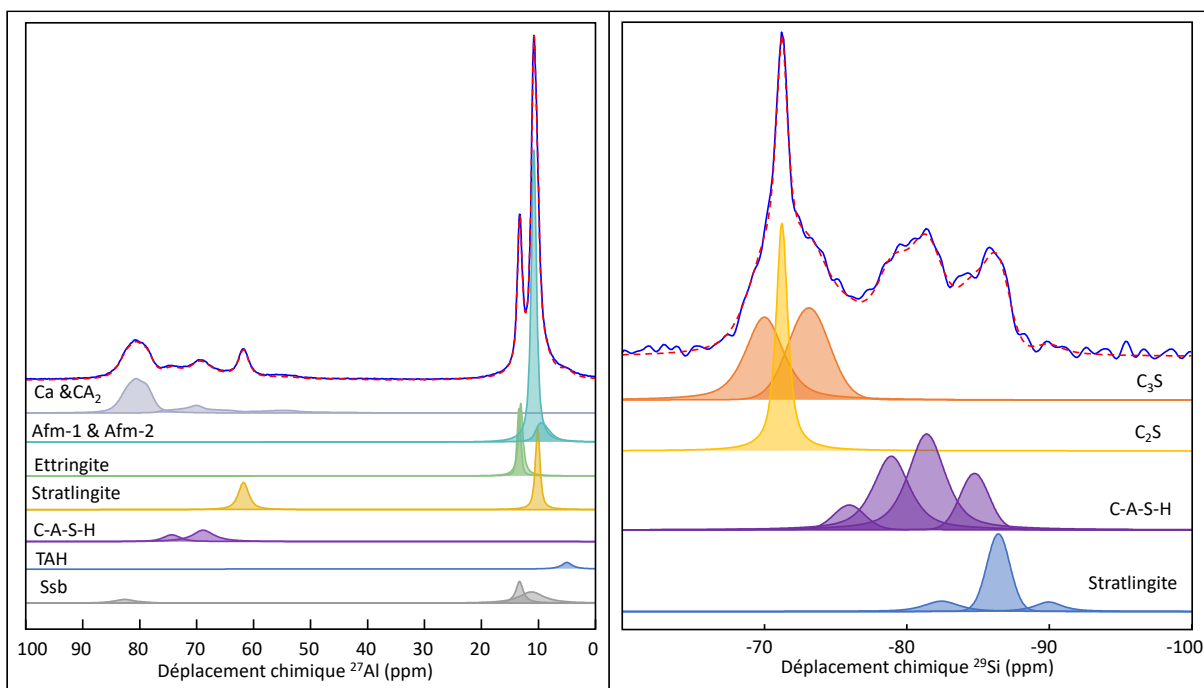


Figure 187 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 10 jours et leurs simulations

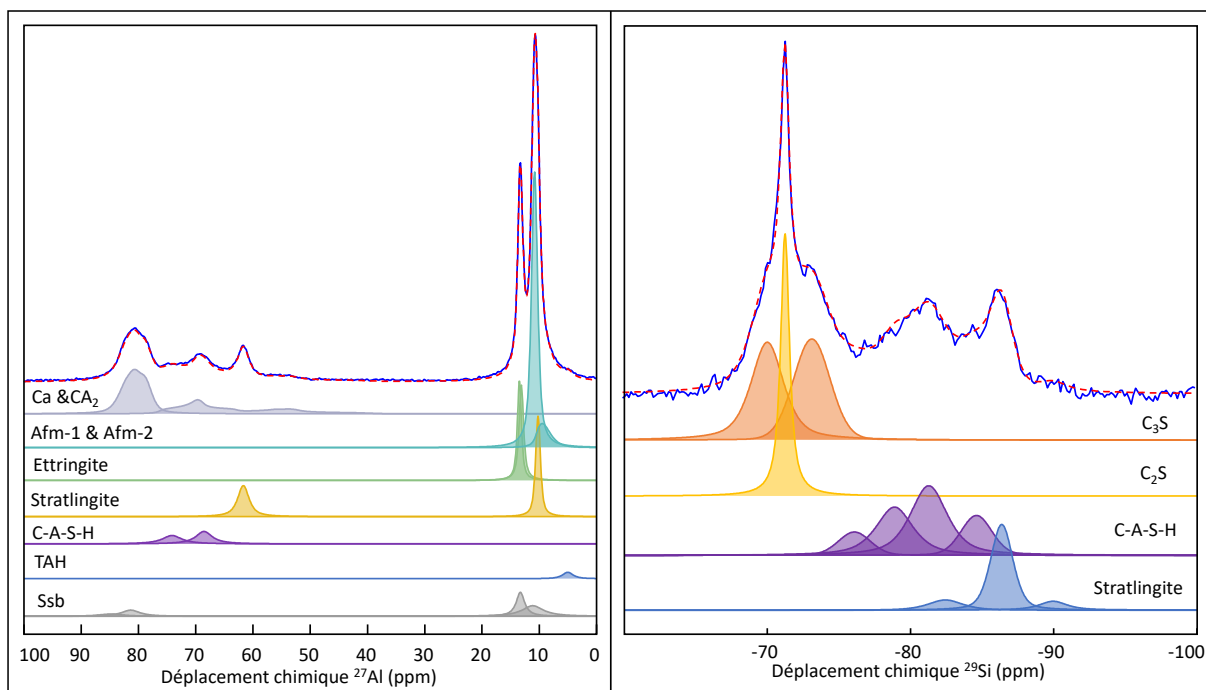


Figure 188 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 14 jours et leurs simulations

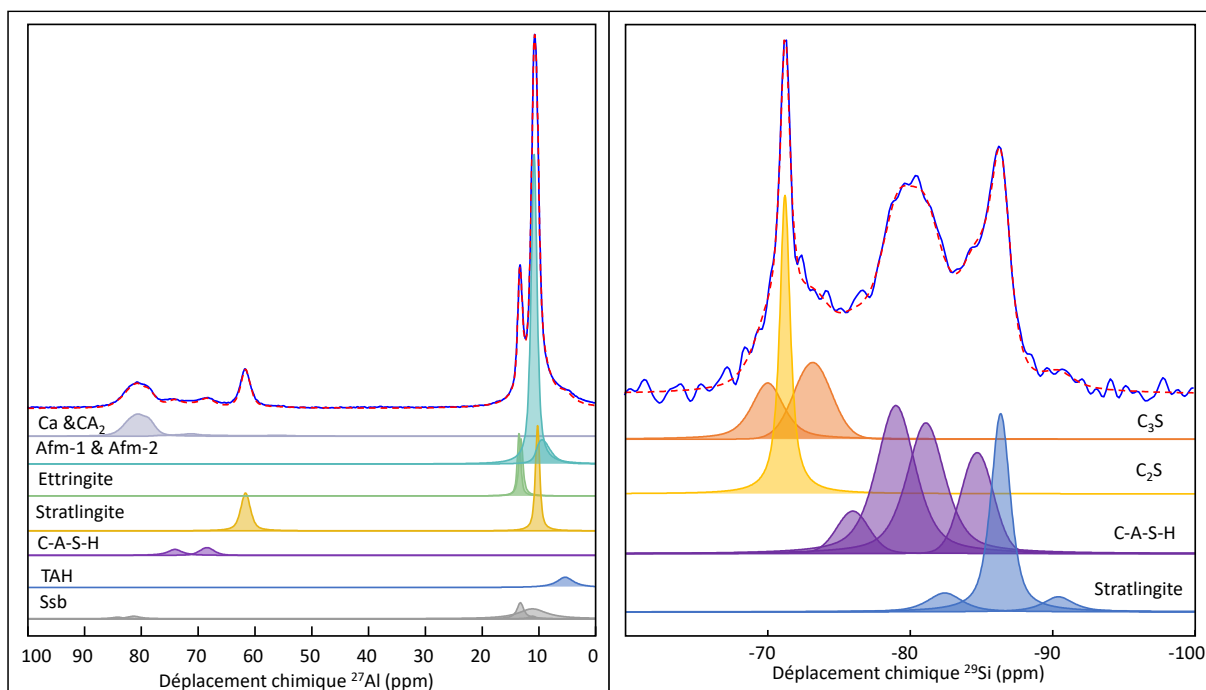


Figure 189 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit 28 jours et leurs simulations

5- T1-Li-Cit-Bic

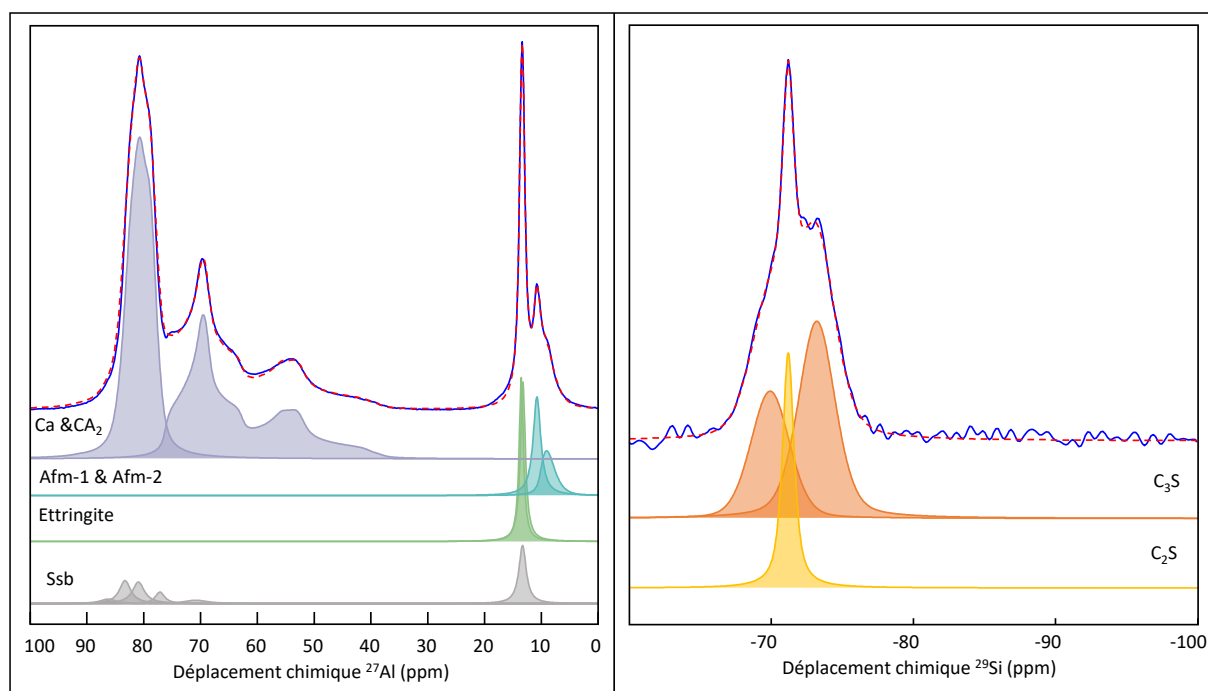


Figure 190 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 2 heure et leurs simulations

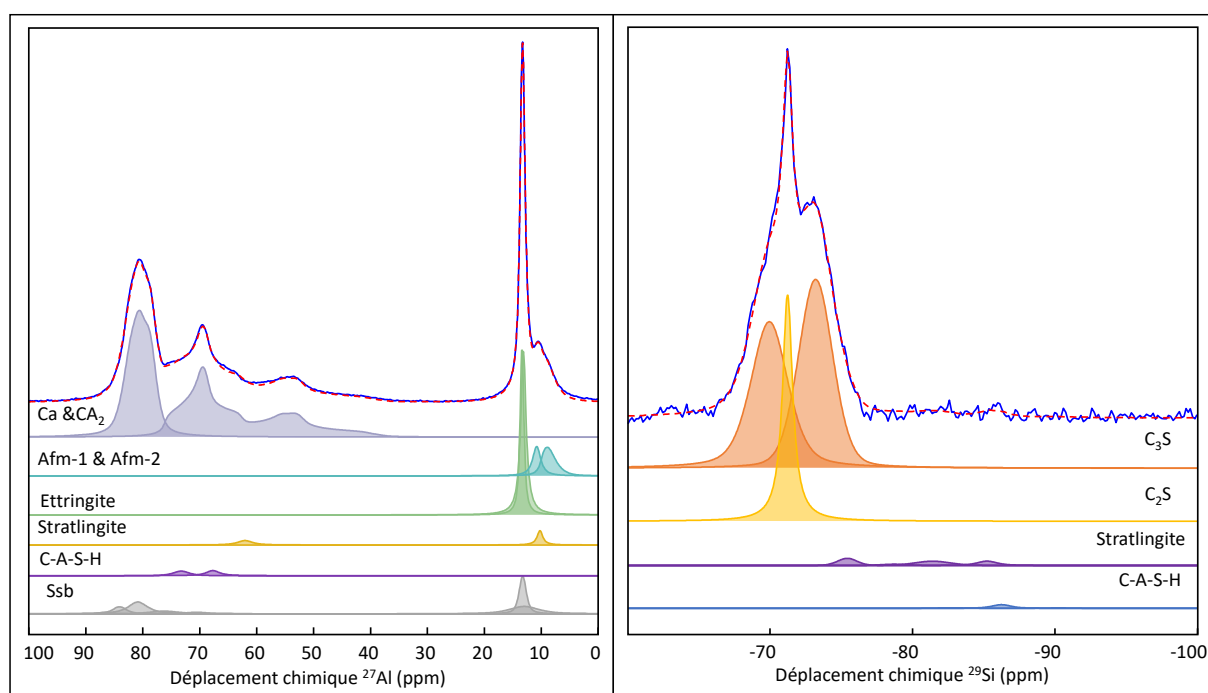


Figure 191 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 4 heure et leurs simulations

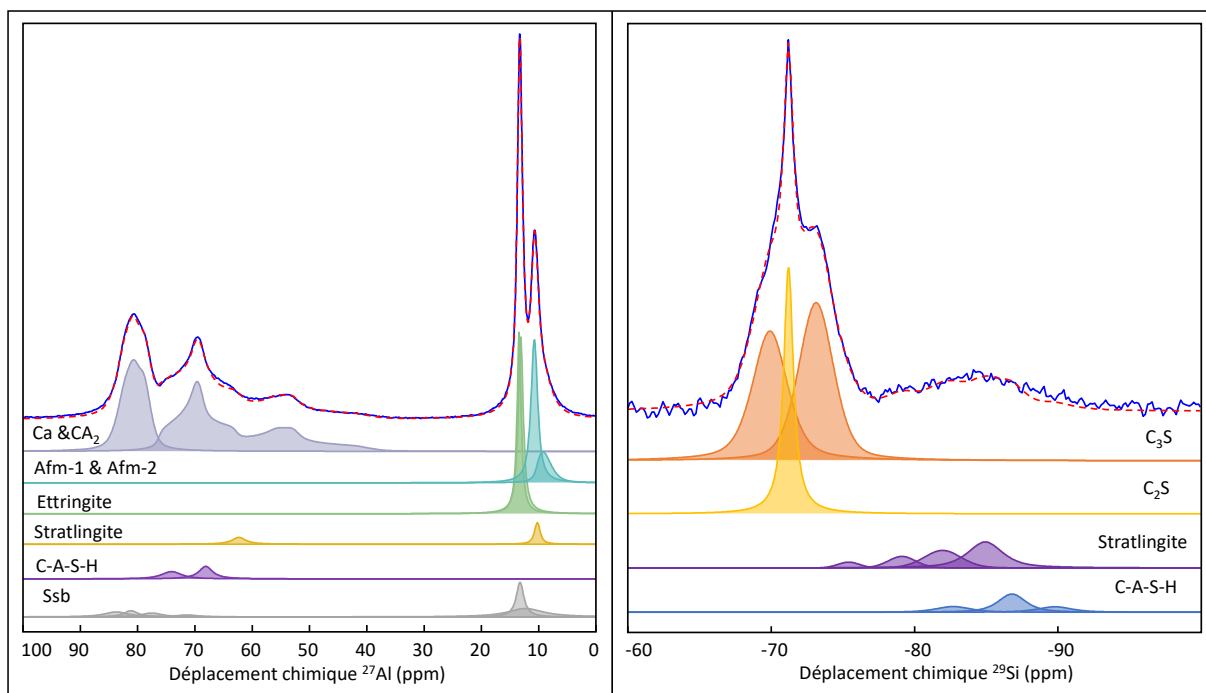


Figure 192 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 12 heure et leurs simulations

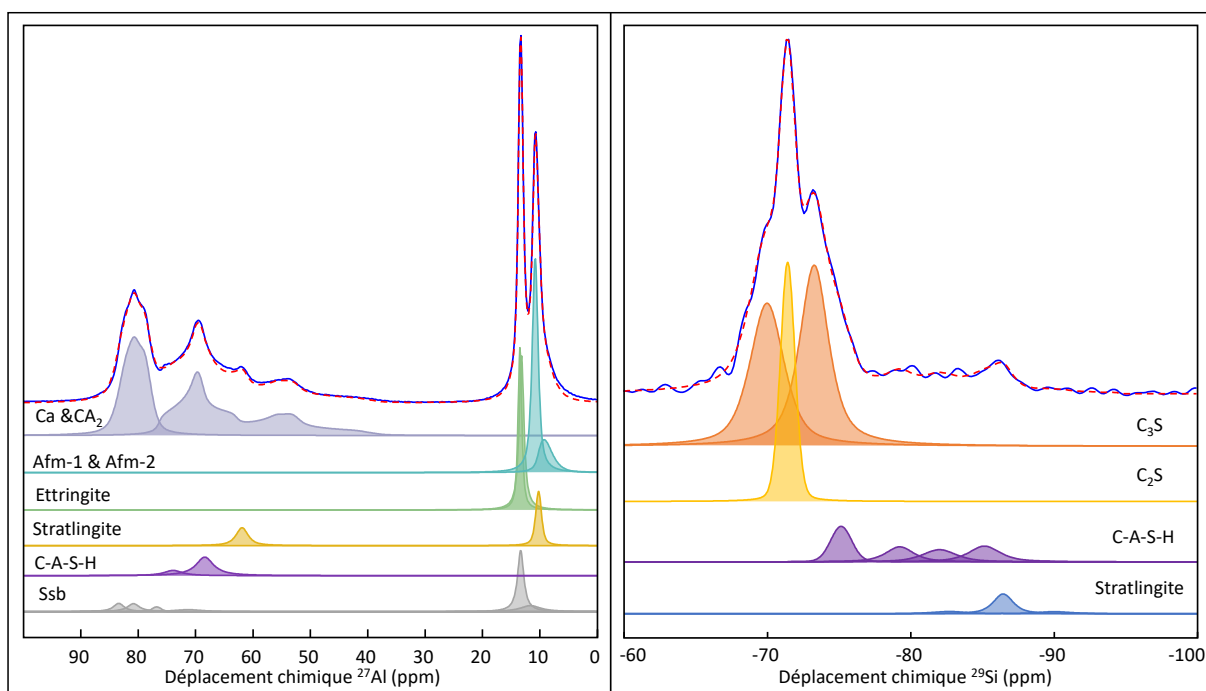


Figure 193 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 24 heure et leurs simulations

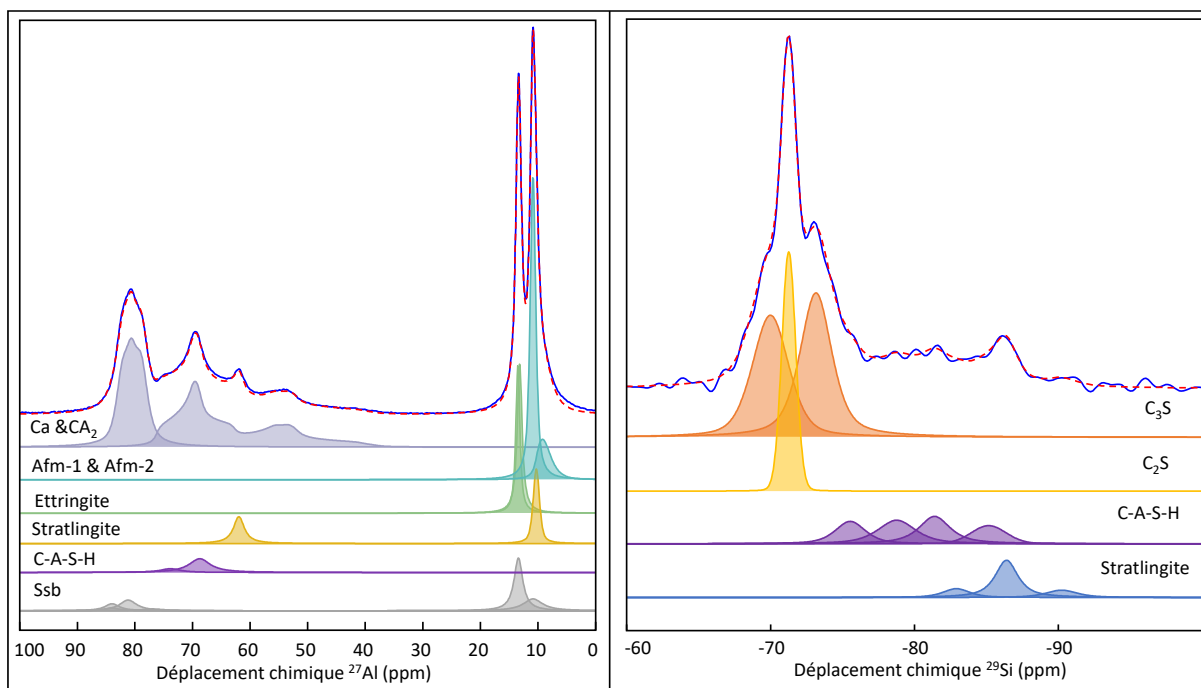


Figure 194 : Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 3 jours et leurs simulations

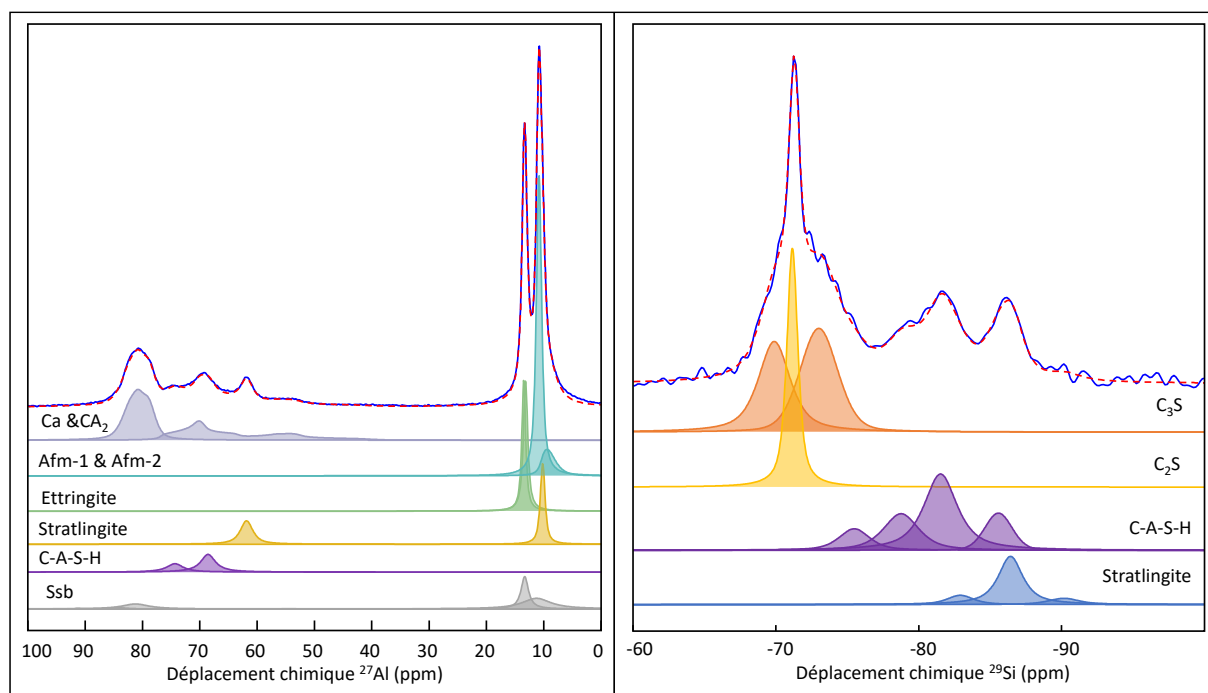


Figure 195: Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 10 jours et leurs simulations

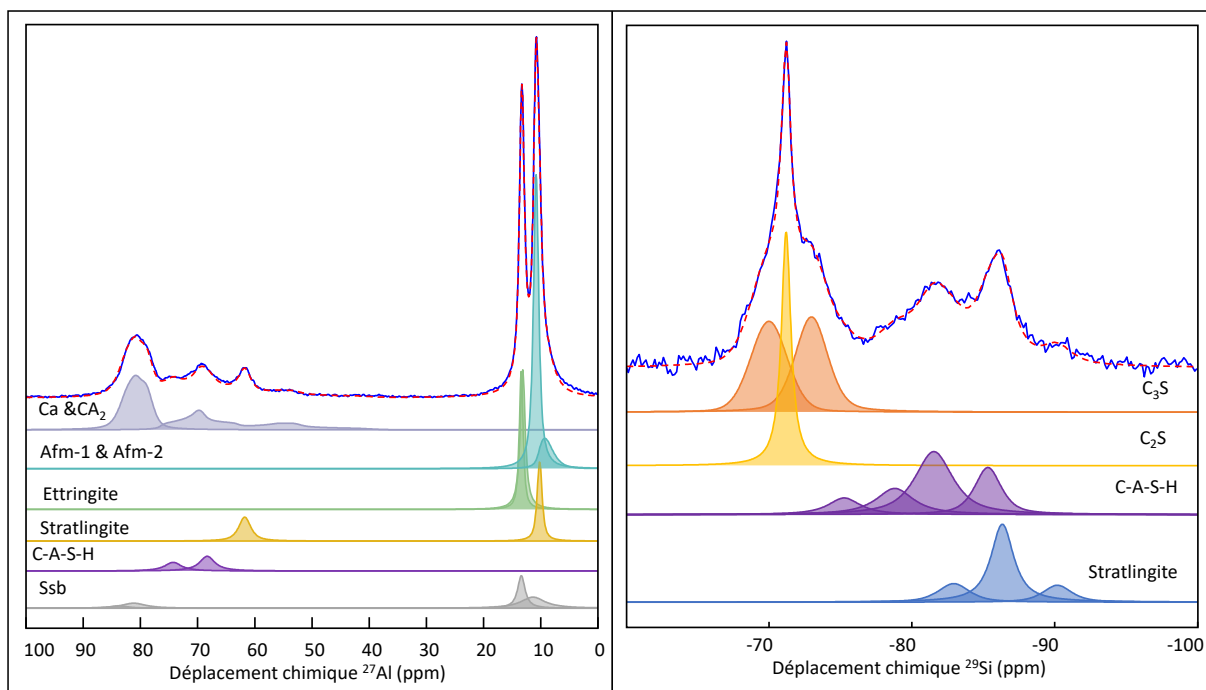


Figure 196: Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 14 jours et leurs simulations

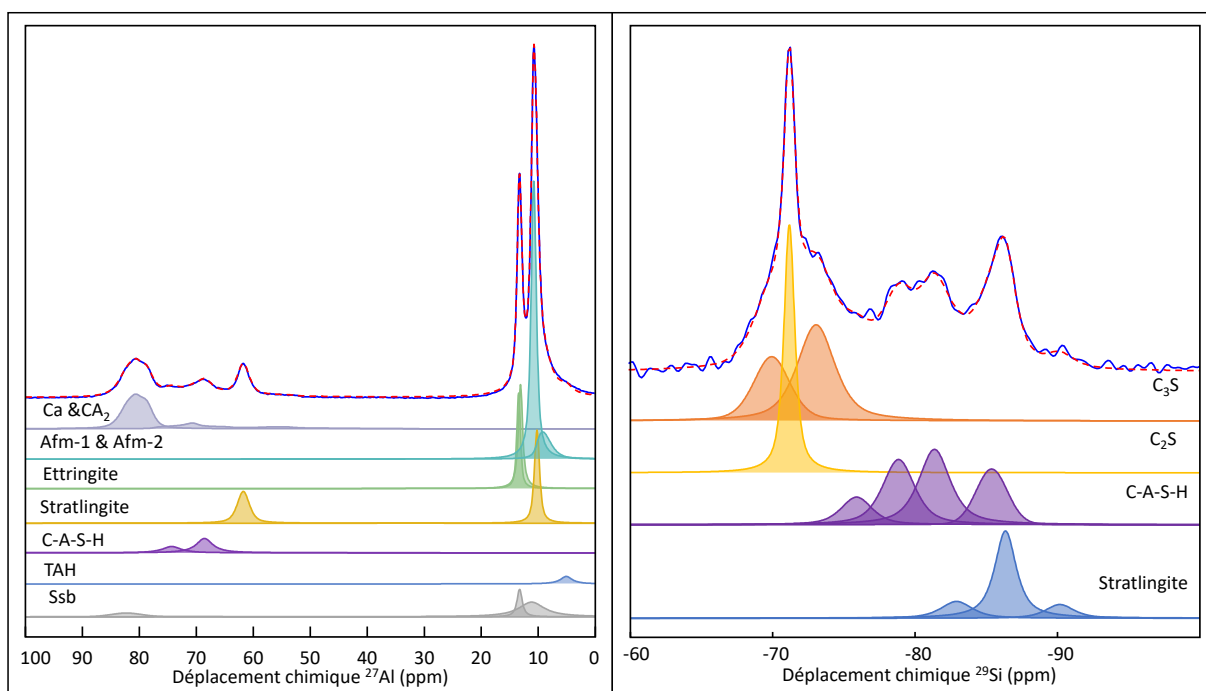


Figure 197: Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 28 jours et leurs simulations

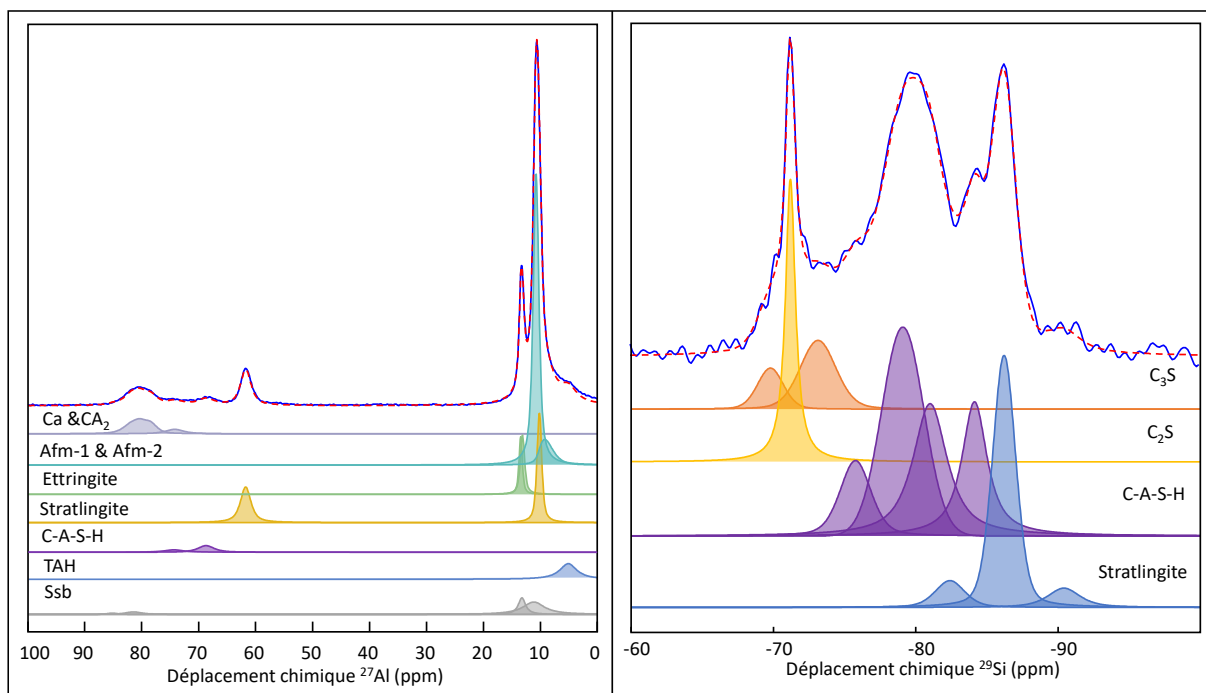


Figure 198: Spectres MAS d'aluminium et du silicium de l'échantillon T1-Li-Cit-Bic 56 jours et leurs simulations

Annexe 4

Mesures de la résistance mécanique à la Flexion et à la compression

1- Système T1

Echéance (h)	Flexion (MPa)	Compression (MPa)
2	1,21	2,48
4	1,75	3,53
24	4,28	16,07
72	5,11	22,86
168	5,35	25,27
240	5,80	27,42
336	5,91	31,29
672	6,77	36,48

Tableau 30 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1 avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

2- Système T1-Li

Echéance (h)	Flexion (MPa)	Compression (MPa)
2	1,87	4,27
4	2,73	6,36
24	3,84	13,89
72	4,55	18,83
168	5,09	25,27
240	5,55	27,15
336	5,54	27,25
672	5,97	31,18

Tableau 31 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1-Li avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

3- Système T1-Cit

Echéance (h)	Flexion (MPa)	Compression (MPa)
2	0,68	1,32
4	0,83	2,97
24	5,29	13,68
72	6,32	21,47
168	5,90	29,67
240	7,45	34,79
336	7,69	34,54
672	8,79	36,45

Tableau 32 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1-Cit avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

4- Système T1-Bic

Echéance (h)	Flexion (MPa)	Compression (MPa)
2	1,27	2,19
4	1,62	3,49
24	3,75	15,05
72	4,91	20,10
168	5,45	24,89
240	5,44	31,09
336	6,14	30,92
672	6,73	33,62

Tableau 33 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

5- Système T1-Li-Cit

Echéance (h)	Flexion (MPa)	Compression (MPa)
2	2,58	6,78
4	5,27	10,86
24	5,27	14,82
72	5,76	19,76
168	6,50	31,88
240	6,37	32,67
336	7,01	36,08
672	8,51	35,05

Tableau 34 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1-Li-Cit avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

6- Système T1-Li-Cit-Bic

Echéance (h)	Flexion (MPa)	Compression (MPa)
2	2,56	7,48
4	3,04	14,71
24	3,19	19,41
72	6,17	24,29
168	6,68	36,92
240	5,90	36,55
336	6,94	37,84
672	6,37	40,15
1344	7,39	47,57

Tableau 35 : Mesures des modules de flexion et de compression du système T1-Li-Cit-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

Annexe 5

Mesures des variations dimensionnelles

1- Système T1

Echéance (h)	Variations dimensionnelles en mm/m
2	0,000
8	-0,048
24	-0,115
48	-0,096
72	-0,050
168	0,021
192	0,038
216	0,031
240	0,015
576	0,010
672	-0,019

Tableau 36 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1 avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

2- Système T1-Li

Echéance (h)	Variations dimensionnelles en mm/m
2	0,000
8	-0,067
24	-0,119
48	-0,065
72	-0,056
168	0,058
192	0,058
216	0,062
240	0,025
576	-0,117
672	-0,135

Tableau 37 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1-Li avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

3- Système T1-Cit

Echéance (h)	Variations dimensionnelles en mm/m
2	0,000
8	0,060
24	0,025
48	-0,040
72	-0,023
168	0,008
192	0,008
216	0,010
240	0,013
576	-0,127
672	-0,160

Tableau 38 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1-Cit avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

4- Système T1-Bic

Echéance (h)	Variations dimensionnelles en mm/m
2	0,000
8	-0,044
24	-0,102
48	-0,065
72	-0,048
168	0,010
192	0,004
216	0,002
240	-0,006
576	-0,183
672	-0,213

Tableau 39 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

5- Système T1-Li-Cit

Echéance (h)	Variations dimensionnelles en mm/m
2	0,000
8	-0,069
24	-0,096
48	-0,044
72	-0,046
168	-0,050
192	-0,060
216	-0,060
240	-0,063
576	-0,065
672	-0,073

Tableau 40 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1-Li-Cit avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

6- Système T1-Li-Cit-Bic

Echéance (h)	Variations dimensionnelles en mm/m
2	0,000
8	-0,096
24	-0,081
48	-0,073
72	-0,081
168	-0,083
192	-0,081
216	-0,079
240	-0,135
576	-0,021
672	-0,017

Tableau 41 : Variations dimensionnelles en mm/m dans le système T1-Li-Cit-Bic avec sable normalisé en fonction du temps d'hydratation

Caractérisation structurale par RMN solide du ^{27}Al et ^{29}Si des phases aluminates et silicates formées lors de l'hydratation d'un mélange ternaire de liants à prise rapide

Les mortiers à prise rapide industriellement produits sont un mélange complexe de liants et d'adjuvants. Dans le cadre de ce travail, l'hydratation d'un système ternaire d'OPC, CAC et d'anhydrite, conçu pour jouer le rôle de base de liants pour une colle à prise rapide, a été suivie. Les interactions entre les trois constituants ainsi que l'impact de chacun d'entre eux sur la chimie et la cinétique d'hydratation du système ont été examinées. Afin de caractériser les phases cristallines, la DRX a été utilisée dans un premier temps. Ensuite, une étude en ex-situ par RMN du solide a été employée permettant l'étude des phases cristallines et amorphes. La RMN MAS de l'aluminium et silicium a permis le suivi de l'évolution des pourcentages d'aluminium et de silicium dans les différentes phases anhydres ainsi que les principaux hydrates aluminates, silicates et aluminosilicates présents en fonction du temps de l'hydratation. Grâce à une approche de simulation, il était possible d'établir la cinétique de consommation des phases anhydres et de formation des hydrates dès les premières heures après le gâchage et jusqu'à 28 jours. L'influence des trois adjuvants ajoutés séparément puis en deux combinaisons, a été examinée par rapport au système ternaire dans le but de corrélérer leurs impacts sur la structure avec les changements des performances mécaniques. Cette étude comparative a montré que les adjuvants en question n'impliquent pas des changements de nature de phases hydratées précipitées, mais ils modifient la cinétique de dissolution des phases anhydres et de précipitation de phases hydratées. Une étude complémentaire par MEB a permis de corrélérer l'impact des ajouts sur les performances mécaniques à des changements de distribution de phases hydratées en fonction du type de modifications chimiques subies par le système.

Mots-clés : Système ternaire, ciment portland, ciment alumineux, RMN, DRX, cinétique d'hydratation, adjuvant.

^{27}Al and ^{29}Si solid state NMR structural study of aluminates and silicates phases formed during the hydration of a fast-setting ternary binder

The industrial fast-setting mortars' formulations are generally a complex mixture of multiple mineral binders and admixture. The hydration of a ternary system composed of OPC, CAC, and anhydrite used as a binder base in a fast-setting mortar, was investigated. The interactions between the three constituents as well as the impact of each of them on the chemistry and the kinetics of hydration of the system were examined. To characterize the crystalline phases, XRD was first used. Then, an ex-situ study by solid state NMR was used allowing the study of both crystalline and amorphous phases. To establish the hydration kinetic of each phase, Silicon and aluminum MAS NMR experiments were operated to follow the variations of the percentages of aluminum and silicon in the anhydrous silicate and aluminate as well as the main hydrates present in the system as a function of the hydration time. Owing to a rigorous simulation approach, it was possible to establish the kinetics of consumption of anhydrous phases and hydrates precipitation starting from the first hours and up to 28 days. Then, the impact of three set modifiers added separately and in two different combinations, was examined and compared to the ternary system. Following the same study methodology, we correlated the structural impact of the latest to the mechanical strength. This comparative study mainly fulfilled by the spectroscopic method has shown that the set modifiers studied do not change the nature of the precipitating hydrated phases but only modify the dissolution of the anhydrous phases and the precipitation of hydrated phases kinetics. A complementary study by scanning electron microscopy SEM allowed correlation of the mechanical strength changes when adding each of the set modifiers, separately or in various combinations, to the hydrated phases' spatial distribution in the system.

Keywords: Ternary system, Portland cement, calcium aluminate cement, NMR, XRD, hydration kinetic, admixture.