

UNIVERSITE DE BOURGOGNE
UFR Sciences et Techniques

THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
Discipline : Chimie-Physique

par

Thi Thuy Ha BACH

Le 16 novembre 2010

**Evolution physico-chimique des liants bas pH hydratés
Influence de la température
et mécanisme de rétention des alcalins**

Directeur de thèse
André Nonat

Co-directrice de thèse
Isabelle Pochard

Jury

OLLIVIER Jean-Pierre	Professeur (LDMC, INSA de Toulouse)	Rapporteur
LOTHENBACH Barbara	Senior Scientist (EMPA, Dübendorf, Suisse)	Rapportrice
GARRAULT Sandrine	Professeur (Université de Bourgogne)	Présidente du jury
NONAT André	Directeur de Recherche (CNRS)	Directeur de thèse
POCHARD Isabelle	Maître de Conférences (Université de Bourgogne)	Co-directrice de thèse
CAU-DIT-COUMES Céline	Ingénieur – Chercheur, HDR (CEA de Marcoule)	Encadrante
BOURBON Xavier	Ingénieur Scientifique (ANDRA)	Invité

RESUME - ABSTRACT

Dans un site de stockage profond de déchets radioactifs, l'utilisation de matériaux à base de ciment Portland en association avec de l'argile pourrait se révéler inadaptée en raison de leur forte alcalinité. Une alternative serait de mettre en œuvre des ciments générant des solutions interstitielles de pH réduit (de l'ordre de 11 au lieu de 13,5 pour un CEM I). Les formulations étudiées dans cette thèse font appel à des ciments composés (également appelés « liant bas pH ») élaborés à partir de mélanges binaires (CEM I / fumée de silice) ou ternaires (CEM I / fumée de silice / cendres volantes ou laitier), avec de forts taux de substitution du CEM I (de 30% à 80%). Le travail réalisé répond à un double objectif : (i) étudier l'évolution chimique des liants bas pH à 50°C ou 80°C, températures qui pourraient être rencontrées dans certaines zones du stockage, et (ii) préciser les mécanismes à l'origine de la bonne rétention des alcalins par ces liants hydratés.

(i) Le suivi sur une période d'un an de pâtes de liant bas pH montre que l'accroissement de la température de 20 à 80°C accélère l'hydratation des liants et favorise la consommation de la portlandite. L'allongement et la réticulation des chaînes de silicates des C-A-S-H est mise en évidence par RMN de l'²⁷Al et du ²⁹Si. L'ettringite observée dans les pâtes conservées à 20°C est par ailleurs déstabilisée. Les sulfates ainsi relâchés sont pour partie adsorbés sur les C-A-S-H et dissous dans la solution interstitielle. Le pH de cette dernière est réduit de 1,7 à 2,2 unités selon les formulations. En revanche, les fractions solubles d'alcalins n'évoluent pas de façon importante. Le liant ternaire T1 composé de 37,5% de CEM I, 32,5% de fumée de silice et 30% de cendres volantes est le seul des ciments étudiés à conduire à un pH de solution interstitielle inférieur à 11 aux trois températures considérées (20, 50 et 80°C - échéances 6 mois et 1 an). Son évolution à plus long terme a pu être simulée à l'aide de systèmes modèles reproduisant sa composition chimique à partir d'oxydes réactifs. A l'équilibre thermodynamique, l'assemblage minéralogique est constitué de C-A-S-H (rapports Ca/Si et Al/Si de 0,75 et 0,15 respectivement) ainsi que d'hydroxyde d'aluminium et de silice amorphes, et il impose un pH de 10,3 à 20°C.

(ii) Ce sont les C-A-S-H qui jouent le rôle essentiel dans la rétention des alcalins. Le mécanisme mis en jeu est celui d'une compensation des charges négatives des C-A-S-H par interaction électrostatique. Il existe une sélectivité de sorption : le potassium est mieux retenu que le sodium. Celle-ci pourrait être attribuée en première approche à la différence de rayon solvaté entre ces ions. Une modélisation Monte Carlo des interactions électrostatiques entre des particules de C-S-H et un électrolyte contenant des ions sodium et potassium montre cependant que cette hypothèse ne suffit pas à elle seule à expliquer la sélectivité observée expérimentalement.

Mot clefs : *Liants bas pH, fumée de silice, cendres volantes, laitier, C-(A)-S-H, stockage géologique, alcalins, température, rétention, modélisation Monte Carlo*

Because of their high alkalinity, Portland cement (OPC)-based materials may have deleterious effects in an underground waste repository. A solution would be to use low-alkalinity cements (also referred as low-pH cements) generating interstitial solutions with a reduced pH (11 instead of 13.5 for OPC), and thus showing an improved chemical compatibility with the repository environment. In this work, the investigated formulations were based on binary (OPC / silica fume) or ternary (OPC / silica fume / slag or fly ash) blends, with high substitution levels of CEM I (from 30% to 80%).

This research project met two main objectives: (i) study the chemical evolution of low-pH cements at 50°C or 80°C, since such temperatures could be encountered in certain zones of the waste repositories, and (ii) determine the mechanisms of alkali retention by hydrated low-pH cements.

(i) Investigation of low-pH cement pastes with ongoing hydration over one year showed that increasing the temperature from 20°C to 80°C accelerated cement hydration and favoured the depletion of portlandite. A lengthening of the C-A-S-H silicate chains was also detected by ²⁷Al and ²⁹Si NMR analyses. Besides, ettringite precipitated at 20°C, but was destabilised at higher temperature. The released sulphates were partly adsorbed on the C-A-S-H and dissolved in the interstitial solution. The pH of this solution was reduced from 1.7 to 2.2 units depending on the formulations. The soluble fractions of alkalis did not significantly change with temperature. Among the five investigated blends, ternary binder T1 (37.5% CEM I, 32.5% silica fume, 30% fly ash) was the only one giving a pore solution pH lower than 11 at 20, 50 and 80°C (curing time of 6 months and 1 year). Its long-term evolution was simulated by model systems reproducing its chemical composition with reactive oxides. At equilibrium, the hydrate assemblage comprised C-A-S-H (Ca/Si and Al/Si ratios of 0.75 and 0.15 respectively), amorphous silica and aluminium hydroxide. It led to a pH of 10.3 at 20°C.

(ii) C-A-S-H hydrates played a major role in the retention of alkalis. Sorption of potassium was higher than that of sodium and mainly resulted from electrostatic interactions with C-A-S-H. Monte Carlo modelling of these interactions showed that the difference of solvated radii between these ions could not explain by itself the sorption selectivity experimentally observed.

Keywords: *Low pH binders, silica fume, fly ash, blastfurnace slag, C-(A)-S-H, geological repository, alkalis, temperature, retention, Monte Carlo modelling*

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire d'Etude de l'Enrobage des Déchets (L2ED) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives à Marcoule et au sein de l'équipe de Réactivités des Systèmes Granulaires de l'Institut Carnot de Bourgogne -Université de Bourgogne.

Evidemment, mes remerciements les plus chaleureux vont à André Nonat, Directeur de Recherche au CNRS, qui dirige l'équipe de Réactivité des systèmes Granulaires, de m'avoir accueilli dans ses locaux et d'avoir patiemment dirigé cette thèse. Son esprit curieux, ses questions pertinentes et sa rigueur scientifique m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à adresser ma plus vive gratitude à Céline Cau-dit-Coumes, ingénieur au CEA de Marcoule, avec qui j'ai travaillé au quotidien. Je la remercie pour ces trois ans passés ensemble, pour son incroyable disponibilité, sa patience, sa gentillesse, ses qualités pédagogiques et bien sûr pour ses innombrables conseils avisés.

J'exprime ma très profonde reconnaissance envers Isabelle Pochard, Maître de conférences à l'Université de Bourgogne, pour son immense implication dans ma thèse, son enthousiasme, son écoute, ses conseils, ses idées, et pour ne pas avoir compté son temps lors de mes nombreuses venues à Dijon. Je la remercie infiniment pour avoir toujours su me soutenir dans les moments les plus difficiles.

Je remercie M. Christophe Joussot-Dubien, ancien chef du labo L2ED de m'avoir accueilli dans son équipe. J'en profite pour remercier également M. Stéphane Sarrade, qui était à cette époque chef du Service des Procédés de Décontamination et d'Enrobage des Déchets (SPDE), et M. Vincent Blet, actuel chef du SPDE. Je n'oublie pas non plus à remercier Florence Bart, actuelle chef du L2ED, pour son soutien et ses conseils, et qui m'a permis d'effectuer ces travaux dans les meilleures conditions.

Je remercie vivement Mme Sandrine Garrault de l'Université de Bourgogne d'avoir brillamment assurée la présidence de mon jury de thèse.

Je remercie également très sincèrement M. Jean-Pierre Ollivier et Mme Barbara Lothenbach pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je tiens à remercier M. Xavier Bourbon d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie profondément Christophe Labbez pour sa disponibilité et son aide indispensable concernant la modélisation Monte-Carlo.

Mes grands remerciements vont à Danièle Perrey pour sa gentillesse et son aide concernant les analyses d'ICP.

Je remercie également Cyrille Mercier pour le grand travail de RMN.

Je remercie bien sûr chaleureusement toute l'équipe du L2ED et ses « anciens » : Adel, Adrien, Ali, Anaïs, Anne, Agnès, Arnaud, Audrey, Aurélie, Cathy, Cédric, Dang-Hanh, David, Didier, Elodie, Emilie, Fabien, Jean-Baptiste, Julie, Jennifer, Jonathan, Karine, Marina, Maryline, Mouhamed, Nadège, Onkaram, Pascal, Quentin, Stéphane, Thai-Hoa, Thierry, Véronique pour leur bonne humeur, leur disponibilité et leur aide très appréciée.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres de l'équipe RSG de l'Institut Carnot de Bourgogne, en particulier Farid, Semra et Jérémy pour leur gentillesse, l'ambiance sympathique et leur aide indispensable.

Je remercie de tout coeur ma famille pour m'avoir donné une bonne éducation, avoir cru en moi et m'avoir soutenu pendant les moments difficiles. Je leur en suis infiniment reconnaissante.

Enfin, je remercie tous mes amis qui m'ont soutenue jusqu'au bout dans mon effort.

TABLE DES MATIERES

GLOSSAIRE.....	vi
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I – Etat des connaissances sur les liants bas pH.....	4
1 Introduction	4
2 Rappels sur le ciment Portland	4
2.1 Constitution	4
2.2 Hydratation.....	5
2.3 Propriétés des hydrates formés	7
2.3.1 La portlandite.....	7
2.3.2 Les C-S-H.....	8
2.3.2.1 Structure des C-S-H	8
2.3.2.2 Solubilité des C-S-H.....	11
2.3.2.3 Surface des C-S-H	15
2.3.3 Les C-A-S-H.....	16
2.3.4 Les phases AFm et AFt.....	17
2.3.4.1 Les phases AFm	17
2.3.4.2 Les phases AFt	19
2.3.5 La solution interstitielle d'une pâte durcie de ciment Portland.....	20
3 Les ciments composés (ciments avec ajouts).....	24
3.1 Descriptif des additions minérales	25
3.1.1 Les ajouts de composés pouzzolaniques	25
3.1.1.1 Les principales pouzzolanes	25
3.1.1.2 Caractéristiques de la fumée de silice	25
3.1.1.3 Caractéristiques des cendres volantes	26
3.1.1.4 Comparaison de la réactivité pouzzolanique de la fumée de silice et des cendres volantes	27

3.1.2 Le laitier.....	27
3.2 Influence des ajouts sur les propriétés d'un matériau cimentaire	28
3.2.1 La fumée de silice.....	28
3.2.2 Les cendres volantes.....	29
3.2.3 Le laitier.....	31
3.2.4 Conclusion.....	32
3.3 Les ciments ternaires.....	33
3.3.1 Mélanges ternaires CEM I / fumée de silice / cendres volantes.....	33
3.3.2 Mélanges ternaires CEM I / fumée de silice / laitier.....	34
3.3.3 Conclusion.....	35
4 Etat de l'art sur les liants bas pH	35
4.1 Les différentes formulations.....	36
4.2 Minéralogie des liants hydratés.....	37
4.3 Solution interstitielle des pâtes de liant bas pH	38
5 Conclusion, perspectives pour la suite de ce travail.....	41

CHAPITRE II – Etude de l'influence de la température sur l'hydratation de liants bas pH.....44

1 Méthodologie et méthodes expérimentales.....	44
1.1 Choix des matières premières.....	44
1.2 Choix des formulations de liant bas pH.....	46
1.3 Protocoles d'élaboration et de conservation des matériaux.....	48
1.4 Caractérisation des matériaux	50
2 Résultats et discussion	53
2.1 Comparaison des liants bas pH lors d'une hydratation à 20°C	53
2.1.1 Etat de dispersion de la fumée de silice dans les pâtes de liant bas pH	53
2.1.2 Influence de la composition du liant sur la minéralogie des pâtes de ciment	56
2.1.3 Influence de la durée de cure sur la minéralogie des pâtes de ciment.....	57
2.1.4 Estimation des rapports Ca/Si et Al/Si des hydrates des pâtes de ciments	61
2.1.5 Analyses complémentaires par microscope électronique en transmission.....	65
2.1.6 Influence de la composition du liant et de la durée de cure sur la chimie de la solution interstitielle	67
2.1.7 Conclusion.....	74
2.2 Influence de la température sur l'évolution chimique des liants bas pH.....	74
2.2.1 Eléments de bibliographie : cas du ciment Portland	74
2.2.2 Influence de la température sur la minéralogie des pâtes de ciment : résultats.....	76

2.2.3 Influence de la température de cure sur la stoechiométrie des hydrates dans les pâtes de liants bas pH.....	84
2.2.4 Influence de la température de cure sur la fraction d'eau liée des pâtes de ciment.....	89
2.2.5 Influence de la température de cure sur le pH de la solution interstitielle des pâtes de ciment	89
2.2.6 Influence de la température de cure sur la composition de la solution interstitielle des pâtes de ciment.....	90
3 Conclusion	96

CHAPITRE III – Caractérisation des pâtes B40 et T1 âgées de 6 mois par RMN de l'aluminium et du silicium.....99

1 Introduction	99
1.1 Etude par RMN de ^{27}Al	99
1.2 Etude par RMN de ^{29}Si	100
2 Analyse des spectres de RMN de l'^{27}Al.....	103
2.1 Conditions d'acquisition et de traitement des spectres	103
2.2 Pâte de liant B40	104
2.3 Pâte de liant T1	108
3 Analyse des spectres de RMN de ^{29}Si	112
3.1 Conditions d'acquisition et de traitement des spectres	112
3.2 Pâte de liant B40	113
3.3 Pâte de liant T1	118
4 Conclusion.....	123

CHAPITRE IV – Approche de l'état d'équilibre des pâtes de liants bas pH hydratés.....125

1 Introduction	125
2 Simulation expérimentale de la formulation T1 à l'équilibre thermodynamique.....	126
2.1 Méthodologie et méthodes expérimentales.....	126
2.1.1 Choix de la formulation d'étude	126
2.1.2 Choix des réactifs	126
2.1.3 Conditions opératoires et caractérisation des systèmes	127
2.2 Résultats et discussion.....	128

2.2.1	Caractérisation du solide obtenu	128
2.2.1.1	Analyse par diffraction de rayons X.....	128
2.2.1.2	Simulation thermodynamique de l'assemblage de phases	131
2.2.1.3	Estimation des rapports Ca/Si et Al/Si du C-A-S-H.....	133
2.2.1.3.1	Microscope électronique à balayage.....	133
2.2.1.3.2	Détermination de la stoechiométrie du C-A-S-H.....	137
2.2.1.4	Bilan sur l'analyse du solide.....	138
2.2.2	Composition de la solution interstitielle	139
2.2.2.1	Equilibre avec les phases solides à 20°C.....	139
2.2.2.2	Influence de la température.....	140
2.2.2.3	Influence de la présence d'alcalins sur la composition du système.....	141
2.3	Récapitulatif des résultats obtenus sur systèmes modèles du liant T1.....	146
3	Etude de l'hydratation accélérée des liants bas pH.....	147
3.1	Méthode expérimentale.....	148
3.2	Résultats	148
4	Comparaison des systèmes	150
4.1	Assemblage minéralogique	150
4.2	Solution associée	153
4.2.1	pH des suspensions	153
4.2.2	Composition de la solution	153
5	Conclusions.....	157
CHAPITRE V – Etude de la rétention des alcalins par les liants bas pH		
hydratés et de la sélectivité Na⁺/K⁺158		
1	Introduction	158
2	Etude sur pâtes de liants bas pH	158
3	Etude sur systèmes modèles.....	161
3.1	Influence de la nature de l'alcalin sur la rétention à une température donnée	161
3.2	Influence de la température sur la rétention des alcalins	163
4	Comparaison entre les systèmes modèles et les pâtes de liants bas pH.....	164
5	Adsorption d'alcalins sur les C-S-H.....	165
6	Pourquoi la rétention du potassium est-elle supérieure à celle du sodium ?	170
6.1	Hypothèse des différences de rayons solvatés – Modélisation Monte-Carlo des interactions électrostatiques	170

6.1.1 Détails de la modélisation.....	171
6.1.2 Résultat	173
6.2 Hypothèse de la différence d'accès à l'interfeuille des C-S-H.....	174
7 Conclusion.....	176
CONCLUSION GENERALE.....	177
PERSPECTIVES.....	181
BIBLIOGRAPHIE.....	182
ANNEXES.....	196

GLOSSAIRE

Notation cimentière

C	CaO
M	MgO
S	SiO ₂
A	Al ₂ O ₃
H	H ₂ O
F	Fe ₂ O ₃

Abréviations

CEM I	ciment Portland
CV	cendres volantes
FS	fumée de silice
E/C	masse d'eau / masse de ciment
L	liant = somme du ciment et des ajouts (fumée de silice, cendres volantes, laitier)
E/L	masse d'eau / masse de liant
C-S-H	silicate de calcium hydraté
M-S-H	silicate de magnésium hydraté

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

<i>Figure I - 1 : Séquence de fabrication du ciment Portland</i>	5
<i>Figure I - 2 : Flux thermique dégagé par une pâte de ciment Portland en cours d'hydratation (l'échelle de temps est donnée à titre indicatif)</i>	6
<i>Figure I - 3 : Structure de Ca(OH)₂ (les atomes d'hydrogène, qui ne sont pas représentés sur cette figure, complètent la coordination tétraédrique de chaque atome d'oxygène) [TAY 97]</i>	8
<i>Figure I - 4 : Représentation de la structure "dreierketten" des C-S-H</i>	9
<i>Figure I - 5 : Schéma simplifié de la structure d'un C-S-H, montrant les trois types de tétraèdres de silicium</i>	10
<i>Figure I - 6 : Structure de la Tobermorite 1,1 nm [HAM 81]</i>	11
<i>Figure I - 7 : Evolution du rapport C/S du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la phase liquide à 25°C à partir de l'hydratation totale de C₃S [NON 96]</i>	13
<i>Figure I - 8 : Représentation de l'évolution du pH de la solution d'équilibre en fonction de la concentration en calcium dans la solution d'équilibre de C-S-H à température ambiante [FRI 05]</i> ...	14
<i>Figure I - 9 : Représentation de l'évolution du pH de la solution d'équilibre du C-S-H en fonction du rapport C/S du solide, à température ambiante [FRI 05]</i>	14
<i>Figure I - 10 : Schéma des chaînes d'aluminosilicates finies dans un exemple de structure du C-A-S-H. Les plans de calcium ne sont pas représentés [CHE 07]</i>	16
<i>Figure I - 11 : Projection de la structure du monosulfoaluminate suivant la direction [010] (avec mise en ordre dans l'interfeuille pour clarifier la représentation structurale): en vert les polyèdres octaédriques de Al, en gris les polyèdres de coordination de Ca (CN 7), en rouge les atomes d'oxygène et en jaune les atomes de soufre</i>	19
<i>Figure I - 12 : Projection de la structure de l'ettringite suivant l'axe b</i>	20
<i>Figure I - 13 : Projection de la structure de l'ettringite suivant l'axe c</i>	20
<i>Figure I - 14 : Evolution de la composition de la solution interstitielle d'un béton de CEM I [LON 73]</i>	21
<i>Figure I - 15 : Evolution au cours du temps du pH de la solution interstitielle d'un béton soumis à une lixiviation par l'eau pure [ATK 85] (370 kg/m³ de ciment Portland, granulats calcaires inertes, E/C = 0,5 ; soumis au flux d'une eau sous saturée par rapport aux ions qui fixent le pH, densité de flux = 10⁻¹⁰ m/s)</i>	22
<i>Figure I - 16 : Composition de la phase aqueuse dans le système CaO-SiO₂-H₂O pour différentes valeurs de rapports C/S (« X » = Ca ou Si) [ATK 85]</i>	23
<i>Figure I - 17 : Localisation, dans un diagramme ternaire CaO – SiO₂ – Al₂O₃, des composés minéraux couramment ajoutés au ciment Portland</i>	24
<i>Figure I - 18 : Influence de la teneur en cendres volantes du liant sur le pH de la solution interstitielle des pâtes cimentaires (BD, OK et FM sont trois types de cendres volantes) [SHE99]</i>	30
<i>Figure I - 19 : Evolution de la concentration en OH⁻ de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire incorporant différentes quantités de cendres volantes en fonction du temps [SHE 99]</i>	31
<i>Figure I - 20 : pH de la solution interstitielle des pâtes de liants bas pH [COD07]</i>	39
<i>Figure I - 21 : Concentrations en alcalins dans la solution lixivante en fonction du temps de contact entre la poudre et l'eau [COD 07a]</i>	40
<i>Figure I - 22 : Récapitulatif de l'approche expérimentale mise en œuvre</i>	43

Chapitre II

Figure II - 1 : Concept ANDRA d'une alvéole de stockage de déchets C en configuration d'exploitation [AND 05].....	44
Figure II - 2 : Influence du co-broyage sur la granulométrie des réactifs – exemple du liant B40	49
Figure II - 3 : Influence du protocole d'arrêt d'hydratation sur la minéralogie d'une pâte de ciment B40 après 3 mois de cure à 20°C.....	51
Figure II - 4 : Cartographies du silicium effectuées sur des surfaces polies de pâtes de ciment (conservation à 20 ± 1 °C et 95 ± 5 % d'humidité relative).....	53
Figure II - 5 : Cartographies élémentaires de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C	54
Figure II - 6: Cartographies élémentaires de la pâte T3 après 6 mois de cure à 20°C	55
Figure II - 7 : Cartographies élémentaires de la pâte B40 après 6 mois de cure à 20°C	55
Figure II - 8 : Diffractogrammes des pâtes de ciment après 3 mois de cure à 20°C	56
Figure II - 9 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CEM I après 3 et 6 mois de cure à 20°C.....	57
Figure II - 10 : Diffractogrammes de la pâte de ciment B30 après 3 et 6 mois de cure à 20°C	58
Figure II - 11 : Diffractogrammes de la pâte de ciment B40 après 3, 6 et 12 mois de cure à 20°C	58
Figure II - 12 : Diffractogrammes de la pâte de ciment T1 après 3, 6 et 12 mois de cure à 20°C	59
Figure II - 13 : Diffractogrammes de la pâte de ciment T'2 après 3 et 6 mois de cure à 20°C	59
Figure II - 14 : Diffractogrammes de la pâte de ciment T3 après 3, 6 et 12 mois de cure à 20°C	60
Figure II - 15 : Localisation des résultats de microanalyse EDS dans le plan défini par les rapports Si/Ca (mol/mol) et Al/Ca (mol/mol).....	62
Figure II - 16 : Densité de probabilité des rapports Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H des pâtes B40, T1 et T3 après 6 mois de cure à 20°C.....	64
Figure II - 17 : Résultats d'analyse MET/EDS de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C (zone eds14)	66
Figure II - 18 : Résultats d'analyse MET/EDS de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C (zone eds11)	66
Figure II - 19 : Résultats d'analyse MET/EDS de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C (zone eds13)	67
Figure II - 20 : Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la durée de cure (3, 6 et 12 mois)	70
Figure II - 21 : Evolution de la concentration en silicium en solution en fonction de la durée de cure (3, 6 et 12 mois)	70
Figure II - 22 : Evolution de la concentration en sulfate en solution en fonction de la durée de cure (3, 6 et 12 mois).....	71
Figure II - 23 : Evolution de la concentration en sodium en solution en fonction de la durée de cure (3, 6 et 12 mois)	71
Figure II - 24 : Evolution de la concentration en potassium en solution en fonction de la durée de cure (3, 6 et 12 mois)	72
Figure II - 25 : Evolution du volume des hydrates dans la pâte de ciment CEM I 52,5 N en fonction de la température [LOT 08]	75
Figure II - 26 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte CEM I (échéances de 3 et 6 mois).....	78
Figure II - 27 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte CEM I (échéance de 12 mois).....	78
Figure II - 28 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte B30.....	80
Figure II - 29 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte B40.....	81
Figure II - 30 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte T1	82
Figure II - 31 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte T3.....	83
Figure II - 32 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte T'2.....	84
Figure II - 33 : Localisation des résultats de microanalyse EDS de la pâte de ciment B40 dans le plan défini par les rapports Si/Ca (mol/mol) et Al/Ca (mol/mol).....	85
Figure II - 34 : Influence de la température de cure sur les rapports Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H de la pâte de ciment B40.....	85

Figure II - 35 : Localisation des résultats de microanalyse EDS de la pâte de ciment T1 dans le plan défini par les rapports Si/Ca (mol/mol) et Al/Ca (mol/mol).....	86
Figure II - 36 : Localisation des résultats de microanalyse EDS de la pâte de ciment T3 dans le plan défini par les rapports Si/Ca (mol/mol) et Al/Ca (mol/mol).....	86
Figure II - 37 : Influence de la température de cure sur les rapports Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H de la pâte de ciment T1.....	87
Figure II - 38 : Influence de la température de cure sur les rapports Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H de la pâte de ciment T3.....	88
Figure II - 39 : Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois).....	92
Figure II - 40 : Evolution de la concentration en silicium en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois).....	92
Figure II - 41 : Evolution de la concentration en sulfate en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois).....	93
Figure II - 42 : Evolution de la concentration en aluminium en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois).....	93
Figure II - 43 : Evolution de la concentration en sodium en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois).....	94
Figure II - 44 : Evolution de la concentration en potassium en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois).....	94

Chapitre III

Figure III - 1 : Illustration des degrés de connectivité des tétraèdres de silicates [VIA 00].....	101
Figure III - 2 : Déplacement chimique des tétraèdres de silicates en fonction de leur degré de connectivité [ENG 87].....	101
Figure III - 3 : Localisation des tétraèdres de silicates dans la structure des C-S-H et spectre RMN MAS ²⁹ Si correspondant [KLU 96].....	102
Figure III - 4 : Schéma de chaînes d'aluminosilicates finies dans une structure de C-A-S-H (les plans de calcium ne sont pas représentés) – Représentation des différentes localisations des silicates et déplacements chimiques associés [CHE 07].....	103
Figure III - 5 : Spectre ²⁷ Al MAS-RMN de la pâte de ciment B40 après 6 mois de conservation à 20°C, 50°C ou 80°C (Al[IV] : Al en site tétraédrique, Al[V] : Al en site pentaédrique, Al[VI] : Al en site octaédrique, E : ettringite).....	104
Figure III - 6 : Décomposition du spectre ²⁷ Al MAS-RMN de la pâte de ciment B40 après 6 mois de conservation à 20°C (en rouge : spectre simulé, en bleu : spectre expérimental).....	105
Figure III - 7 : Répartition (%) des différents sites de l'aluminium dans les C-A-S-H de la pâte B40 en fonction de sa température de cure.....	106
Figure III - 8 : Spectres ²⁷ Al MAS-RMN de la pâte T1 après 6 mois de conservation à 20°C (bleu), 50°C (vert) ou 80°C (rouge) et des cendres volantes (noir).....	108
Figure III - 9 : Décomposition du spectre ²⁷ Al MAS-RMN des cendres volantes (en noir, spectre enregistré expérimentalement, en rouge, spectre simulé).....	108
Figure III - 10 : Décomposition du spectre ²⁷ Al MAS-RMN de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C (en noir, spectre enregistré expérimentalement ; en rouge, spectre simulé).....	109
Figure III - 11 : Influence du nombre de composantes sur la qualité de la décomposition des spectres de la pâte T1 après 6 mois de conservation à 50°C ou 80°C.....	110
Figure III - 12 : Répartition (%) des différents sites de l'aluminium dans les C-A-S-H de la pâte T1 en fonction de sa température de cure.....	111
Figure III - 13 : Spectre ²⁹ Si MAS-RMN de la pâte de liant B40 après 6 mois de conservation à 20°C, 50°C ou 80°C.....	114

Figure III - 14: Décomposition du spectre ^{29}Si MAS-RMN de la pâte B40 après 6 mois de cure à 20°C	114
Figure III - 15 : Influence de la température de cure sur la répartition (%) des différents sites du silicium dans les C-A-S-H de la pâte B40	116
Figure III - 16 : Influence de la température de cure sur la répartition (%) des différents sites de du silicium dans la pâte de référence préparée à partir de CEM I	117
Figure III - 17 : Spectres ^{29}Si MAS-RMN des cendres volantes (noir) et de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C (bleu), 50°C (vert) ou 80 °C (rouge)	119
Figure III - 18 : Décomposition du spectre ^{29}Si MAS-RMN des cendres volantes (bleu : spectre expérimental, rouge : spectre simulé)	119
Figure III - 19 : Décomposition du spectre ^{29}Si MAS-RMN de la pâte T1 après 6 mois de cure à 50°C (bleu : spectre expérimental, rouge : spectre simulé)	120
Figure III - 20 : Influence de la température de cure sur la répartition des différents sites du silicium dans les C-A-S-H de la pâte de ciment T1	122

Chapitre IV

Figure IV - 1 : Exemple de diffractogrammes des systèmes modèles préparés à 20°C, correspondant aux différentes concentrations initiales en alcalins	129
Figure IV - 2 : Exemple de diffractogrammes des systèmes modèles préparés à 50°C, correspondant aux différentes concentrations initiales en alcalins	129
Figure IV - 3 : Exemple de diffractogrammes des systèmes modèles préparés à 80°C, correspondant aux différentes concentrations initiales en alcalins	130
Figure IV - 4 : Influence de la température de cure sur la minéralogie des systèmes modèles (échantillons I.0.8, II.0.8, III.0.8)	130
Figure IV - 5 : Résultats d'analyse MET/EDS de l'échantillon II.0.7,7 (zones riches en Al)	132
Figure IV - 6 : Localisation des résultats de microanalyse EDS dans le plan défini par les rapports Si/Ca (mol/mol) et Al/Ca (mol/mol)	134
Figure IV - 7 : Densité de probabilité des rapports Ca/Si et Al/Si des systèmes modèles	135
Figure IV - 8 : Evolution du pH en fonction de la concentration des alcalins en solution	144
Figure IV - 9 : Evolution des concentrations en calcium et silicium en solution en fonction de la concentration en potassium à 20°C	145
Figure IV - 10 : Evolution des concentrations en calcium et silicium en solution en fonction de la concentration en potassium à 50°C	145
Figure IV - 11 : Evolution des concentrations en calcium et silicium en solution en fonction de la concentration en potassium à 80°C	146
Figure IV - 12 : Diffractogramme de l'échantillon B40 ayant subi une hydratation accélérée à 20°C	149
Figure IV - 13 : Densité de probabilité des rapports Ca/Si et Al/Si du liant T1 après hydratation accélérée à 20°C	150
Figure IV - 14 : Comparaison de la composition de la phase liquide des différents systèmes relatifs à la formulation B40 à 20°C	154
Figure IV - 15 : Comparaison de la composition de la phase liquide des différents systèmes relatifs à la formulation B40 à 50°C	154
Figure IV - 16 : Comparaison de la composition de la phase liquide des différents systèmes relatifs à la formulation T1 à 20°C	155
Figure IV - 17 : Comparaison de la composition de la phase liquide des différents systèmes relatifs à la formulation T1 à 50°C	155
Figure IV - 18 : Comparaison de la composition de la phase liquide des différents systèmes relatifs à la formulation T1 à 80°C	156

Chapitre V

Figure V - 1 : Rétenion des alcalins par la pâte de ciment B40 à 20°C.....	159
Figure V - 2 : Rétenion des alcalins par la pâte de ciment T3 à 20°C.....	160
Figure V - 3 : Rétenion des alcalins par la pâte de ciment T1 aux différentes températures.....	160
Figure V - 4 : Influence de la nature de l'alcalin sur la rétenion, échantillons équilibrés à 20°C....	161
Figure V - 5 : Influence de la nature de l'alcalin sur la rétenion, échantillons équilibrés à 50°C....	161
Figure V - 6 : Evolution de la concentration en potassium dans solide en fonction de sa concentration en solution à 20°C, en présence ou absence de sodium.....	162
Figure V - 7 : Evolution de la concentration en potassium dans solide en fonction de sa concentration en solution à 50°C, en présence ou absence de sodium.....	162
Figure V - 8 : Influence de la température de cure sur la rétenion du potassium.....	164
Figure V - 9 : Influence de la température de cure sur la rétenion du sodium	164
Figure V - 10 : Comparaison de la rétenion du potassium par les pâtes de ciment et les systèmes modèles de formulation T1 aux trois températures d'étude.....	165
Figure V - 11 : Essai d'adsorption des alcalins sur des C-S-H de rapport C/S = 0,7	167
Figure V - 12 : Evolution du rapport KOH/SiO ₂ (correspond à la quantité de potassium incorporée dans les C-S-H) en fonction du rapport CaO/SiO ₂ [STA 89].....	169
Figure V - 13 : Boîte de simulation	171
Figure V - 14 : Profils des concentrations en sodium et potassium dans la double couche électrique à la surface, obtenus par la modélisation Monte-Carlo des interactions électrostatiques.....	174

Annexes

Figure A - 1 : Evolution au cours du temps du pH des lixiviats obtenus avec les différents coulis	204
Figure A - 2 : Illustration de l'effet Zeeman, levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique permanent sur un spin $I=1/2$	215
Figure A - 3 : Essais de rétenion du potassium sur la silice seule.....	238

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I - 1 : Produits d'hydratation du clinker.....	7
Tableau I - 2 : Composition de différentes phases AFm.....	18
Tableau I - 3 : Points invariants dans le système CaO-SiO ₂ -H ₂ O à 25°C [STR 97].....	22
Tableau I - 4 : Composition minéralogique des cendres volantes [MAL 02].....	27
Tableau I - 5 : Influence de la fumée de silice sur les propriétés des matériaux cimentaires.....	29
Tableau I - 6 : Action des cendres volantes sur les propriétés d'un matériau cimentaire.....	29
Tableau I - 7 : Influence du laitier sur les propriétés des matériaux cimentaires.....	31
Tableau I - 8 : Teneur en portlandite au sein de pâtes de ciment [MEH 82].....	33
Tableau I - 9 : Influence de la fumée de silice et des cendres volantes sur la teneur en alcalins des solutions interstitielles des pâtes cimentaires [SHE 02].....	33
Tableau I - 10 : Echauffements de bétons incorporant du CEM I, du laitier et / ou de la fumée de silice pendant l'hydratation.....	34
Tableau I - 11 : Les différents liants bas pH étudiés.....	36
Tableau I - 12 : Minéralogie des liants bas pH hydratés.....	37
Tableau I - 13 : [Na ⁺], [K ⁺], [Ca ²⁺] et [SO ₄ ²⁻] (mmol/L) dans les solutions extraites par compression [COD 07a].....	39
Tableau I - 14 : Pourcentage d'alcalins relâchés en solution (par rapport aux teneurs initiales des liants) par les différents liants étudiés après 8 jours de lixiviation des poudres dans l'eau pure [COD 07a].....	40

Chapitre II

Tableau II - 1 : Composition minéralogique du ciment Portland estimée à l'aide de la formule de Bogue.....	45
Tableau II - 2 : Caractéristiques des constituants des liants.....	46
Tableau II - 3 : Composition des liants bas pH.....	47
Tableau II - 4 : Rapports Ca/Si, Al/Si et Mg/Si des différentes formulations étudiées.....	48
Tableau II - 5 : Protocole de co-broyage des réactifs.....	48
Tableau II - 6 : Méthodes de caractérisation de la phase solide des échantillons.....	51
Tableau II - 7 : Protocole d'évaluation du pH de la solution interstitielle des matériaux bas pH.....	52
Tableau II - 8 : Influence de la durée de cure sur la teneur en portlandite des pâtes de ciment CEM I, B30 et T'2.....	60
Tableau II - 9 : Fraction d'eau liée des différentes pâtes de ciment aux échéances de 3,6 et 12 mois.....	61
Tableau II - 10 : Rapports molaires Si/Ca et Al/Ca des ajouts, déduits de leur analyse chimique.....	63
Tableau II - 11 : Résultats d'analyse MET/EDS de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C.....	65
Tableau II - 12 : Rapports Ca/Si et Al/Si moyens des hydrates des pâtes de liants bas pH B40, T1, T3 après 6 mois de cure à 20°C, déterminés par microscope électronique.....	67
Tableau II - 13 : pH des suspensions cimentaires (L/S = 9 mL/g) préparées à partir de pâtes de ciment âgées de 3, 6 et 12 mois.....	68
Tableau II - 14 : Calcul de la concentration (en g/L) de la portlandite dans les suspensions préparées à partir des pâtes B30 et T'2.....	68
Tableau II - 15 : Composition de la solution des suspensions cimentaires (concentration en mmol/L).....	69

Tableau II - 16 : Fraction de potassium (%) relâchée en solution.....	73
Tableau II - 17 : Influence de la température de cure sur la teneur en portlandite des pâtes de ciment Portland âgées de 6 mois.....	76
Tableau II - 18 : Influence de la température de cure sur la fraction d'eau liée des pâtes de ciment (%).....	89
Tableau II - 19 : Influence de la température de cure sur le pH de la solution interstitielle des pâtes de ciment.....	90
Tableau II - 20 : Composition de la solution des suspensions cimentaires (concentrations en mmol/L).....	91
Tableau II - 21 : Fraction de sulfates relâchée en solution (%) par les pâtes de ciment âgées de 6 mois.....	95

Chapitre III

Tableau III - 1 : Déplacement chimique de l'aluminium présent dans les phases cimentaires d'intérêt pour nos systèmes	100
Tableau III - 2 : Répartition des différents sites de l'aluminium (%) dans la pâte de ciment B40 en fonction de sa température de cure.....	105
Tableau III - 3 : Répartition (%) des différents sites de l'aluminium dans les C-A-S-H de la pâte B40	106
Tableau III - 4 : Estimation des proportions de sites $Q_3(1Al)$, $Q_{2p}(1Al)$ et $Q_2(1Al)$ dans les C-A-S-H de la pâte B40 à partir des résultats de RMN de $l^{27}Al$	107
Tableau III - 5 : Répartition des différents sites de l'aluminium (%) dans la pâte de ciment T1 en fonction de sa température de cure.....	109
Tableau III - 6 : Répartition (%) des différents sites de l'aluminium dans les C-A-S-H de la pâte B40	111
Tableau III - 7 : Estimation des proportions de sites $Q_3(1Al)$, $Q_{2p}(1Al)$ et $Q_2(1Al)$ dans les C-A-S-H de la pâte T1 à partir des résultats de RMN de $l^{27}Al$	112
Tableau III - 8 : Répartition (%) des différents sites du silicium dans la pâte B40 après 6 mois de cure	114
Tableau III - 9 : Répartition (%) des différents sites de du silicium dans les C-A-S-H de la pâte B40 après 6 mois de cure	115
Tableau III - 10 : Répartition (%) des différents sites du silicium dans la pâte de référence CEM I après 6 mois de cure	116
Tableau III - 11 : Estimation de la proportion de fumée de silice consommée dans la pâte B40 après 6 mois de cure	117
Tableau III - 12 : Estimation du rapport Al/Si des C-A-S-H de la pâte B40 après 6 mois de cure.....	118
Tableau III - 13 : Répartition (%) des différents sites du silicium dans la pâte T ₁ après 6 mois de cure	121
Tableau III - 14 : Répartition (%) des différents sites du silicium dans les C-A-S-H de la pâte T1 après 6 mois de cure	122
Tableau III - 15 : Estimation du rapport Al/Si des C-A-S-H de la pâte T1 après 6 mois de cure	123

Chapitre IV

Tableau IV - 1 : Liste de l'ensemble des échantillons étudiés	127
Tableau IV - 2 : Résultats d'analyse MET/EDS de l'échantillon II.0.7,7 (zones riches en Al)	132

<i>Tableau IV - 3 : Comparaison : composition ionique de la solution I.0.1 et composition simulée (toutes les concentrations sont données en mmol/L)</i>	<i>133</i>
<i>Tableau IV - 4 : Exemple de résultats d'analyse MET/EDS.....</i>	<i>138</i>
<i>Tableau IV - 5 : Composition de la fraction liquide de la suspension I.0.1 préparée à 20°C (concentrations exprimées en mmol/L).....</i>	<i>139</i>
<i>Tableau IV - 6 : Influence de la température de cure sur la composition de la fraction liquide des systèmes modèles (concentrations exprimées en mmol/L).....</i>	<i>140</i>
<i>Tableau IV - 7 : Composition de la solution des systèmes modèles préparés à 20°C (concentrations exprimées en mmol/L).....</i>	<i>141</i>
<i>Tableau IV - 8 : Composition de la solution des systèmes modèles préparés à 50°C (concentrations exprimées en mmol/L).....</i>	<i>142</i>
<i>Tableau IV - 9 : Composition de la solution des systèmes modèles préparés à 80°C (concentrations exprimées en mmol/L).....</i>	<i>142</i>
<i>Tableau IV - 10 : Composition de la phase liquide des systèmes modèles (concentrations exprimées en mmol/L).....</i>	<i>143</i>
<i>Tableau IV - 11 : Protocole utilisé pour les essais d'hydratation accélérée.....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau IV - 12 : Fraction d'eau liée (%) des échantillons subis une hydratation accélérée et des pâtes de liants bas pH âgées de 12 mois.....</i>	<i>149</i>
<i>Tableau IV - 13 : Phases identifiées dans les différents systèmes relatifs aux formulations B40 et T1 aux différentes températures de cure.....</i>	<i>150</i>
<i>Tableau IV - 14 : Rapports Ca/Si et Al/Si mesurés sur les différents systèmes correspondant à la formulation T1, cure à 20°C.....</i>	<i>151</i>
<i>Tableau IV - 15 : Rapports Ca/Si et Al/Si mesurés sur les différents systèmes correspondant à la formulation T1, cure à 50°C.....</i>	<i>151</i>
<i>Tableau IV - 16 : Rapports Ca/Si et Al/Si mesurés sur les différents systèmes correspondant à la formulation T1, cure à 80°C.....</i>	<i>152</i>
<i>Tableau IV - 17 : pH des suspensions cimentaires des différents systèmes.....</i>	<i>153</i>

Chapitre V

<i>Tableau V - 1 : Protocole pour l'étude de désorption des alcalins</i>	<i>159</i>
<i>Tableau V - 2 : Pourcentage de potassium sorbé par les gels de M-S-H à différentes concentrations initiales en K⁺ [BRE 04].....</i>	<i>166</i>

Conclusion

<i>Tableau C - 1 : Composition des liants bas pH étudiés dans ce travail.....</i>	<i>177</i>
---	------------

Annexes

<i>Tableau A - 1 : Composition du béton LHHPC – Comparaison avec un béton riche en cendres volantes et un béton à hautes performances.....</i>	<i>198</i>
<i>Tableau A - 2 : Composition massique des matériaux testés.....</i>	<i>200</i>

<i>Tableau A - 3 : pH d'équilibre des solutions au contact des matériaux hydratés broyés (V/M = 40 mL/g).....</i>	<i>200</i>
<i>Tableau A - 4 : Comparaison des propriétés des pâtes de ciment HSF et OSF à celles du ciment Portland.....</i>	<i>200</i>
<i>Tableau A - 5 : Lixiviation des pâtes de CEM I et OSF.....</i>	<i>201</i>
<i>Tableau A - 6 : Formulations de bétons bas pH développées en Suède (masses en kg pour 1 m³).....</i>	<i>202</i>
<i>Tableau A - 7 : Propriétés des bétons bas pH développés en Suède.....</i>	<i>202</i>
<i>Tableau A - 8 : Compositions des liants finlandais.....</i>	<i>203</i>
<i>Tableau A - 9 : Composition des liants étudiés en Espagne.....</i>	<i>205</i>
<i>Tableau A - 10 : pH et composition de la solution porale après 90 jours d'hydratation.....</i>	<i>206</i>
<i>Tableau A - 11 : Essais de rétention du potassium sur la silice seule.....</i>	<i>237</i>

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'utilisation de ciments composés, obtenus par substitution d'une partie du ciment Portland par des minéraux aux propriétés pouzzolaniques (cendres volantes, fumée de silice) ou hydrauliques (laitier), est de plus en plus fréquente, tant dans le domaine du génie civil que dans celui du conditionnement et du stockage des déchets nucléaires [GRA 98]. Les ajouts réalisés permettent en effet de réduire les coûts de fabrication des liants par valorisation de sous-produits, mais aussi d'améliorer certaines propriétés d'usage : réduction du ressuage, limitation de la chaleur d'hydratation, affinement de la porosité, diminution des coefficients de diffusion Ils induisent par ailleurs une modification des processus d'hydratation du ciment (cinétique, nature des hydrates formés, chimie de la solution interstitielle).

De tels ciments sont en cours de développement dans le cadre de projets visant à définir des matériaux utilisables dans un site de stockage en profondeur de déchets radioactifs. Les applications envisagées sont variées : éléments de structure (Finlande, Japon, Suède, Espagne), scellement de galeries (France, Suède, Espagne, Japon, Finlande), coulis d'injection pour le colmatage de fissures (Finlande) [WOR 03, WOR 05, WOR 07]. Elles présentent néanmoins un dénominateur commun : le ciment utilisé doit présenter une faible alcalinité et conduire à un matériau dont la solution interstitielle possède un pH proche de 11 (au lieu de 13.5 pour un ciment Portland classique, d'où la qualification de liant bas pH) afin de limiter son caractère agressif vis-à-vis de l'environnement du stockage (argile, verre, ou combustible utilisé selon les cas).

Dans leur majorité, les études de formulation de liants bas pH convergent vers des mélanges binaires ciment Portland / fumée de silice et ternaires ciment Portland / fumée de silice / cendres volantes ou laitier avec de forts taux de substitution du ciment Portland (de 30 à 70 %) [WOR 03, WOR 07, GRA 98, IRI 99, CAU 06]. Les pouzzolanes ajoutées permettent une consommation de la portlandite, phase produite par hydratation du ciment Portland qui imposerait un pH d'équilibre voisin de minimum 12,5.

Les silicates de calcium hydratés formés possèdent un rapport Ca/Si inférieur à celui des hydrates du CEM I, ce qui présente un double avantage :

- le pH d'équilibre des C-S-H diminue avec le rapport Ca/Si [FLI 34, ROL 40],

- la concentration des cations alcalins dans la solution interstitielle peut être réduite, la capacité des C-S-H à fixer les ions Na^+ et K^+ augmentant lorsque le rapport Ca/Si diminue [HON 99].

Par ailleurs, des caractérisations, réalisées sur pâtes de liant bas pH hydratées [COD 07a], ont mis en évidence une très forte réduction, par un facteur 20 à 40, des concentrations en sodium et potassium (comprises entre 1 et 5 mmol/L) dans la solution porale, par rapport aux pâtes de ciments Portland. La localisation des alcalins au sein des hydrates cimentaires reste en revanche à préciser. Plusieurs phases pourraient jouer un rôle important, citons en particulier les amas résiduels de fumée de silice [ZHU 00] et les silicates de calcium hydratés (C-S-H) [HON 99]. Les cendres volantes et le laitier présents en forte teneur dans les liants bas pH apportent dans le système des ions Al^{3+} capables de se substituer de façon isomorphe au silicium Si^{4+} des sites tétraédriques des C-S-H [KAL 57]. L'impact de cette substitution, et de l'excès de charge négative qu'elle engendre, sur les propriétés de sorption de ces hydrates est donc posé [HON 02]. Par ailleurs, le type de rétention mis en œuvre est à déterminer. Ces éléments sont primordiaux pour juger de la capacité effective des liants bas pH à réduire le panache alcalin qui pourrait être relâché dans le stockage.

Ces travaux de thèse ont pour objectif d'étudier les mécanismes de rétention des alcalins par des liants bas pH hydratés. Ils abordent également la question de l'évolution chimique des liants bas pH lorsqu'ils sont hydratés à la température de 50 ou 80°C, températures qui pourraient être rencontrées dans certaines zones du stockage (par exemple au niveau du scellement des alvéoles de stockage des déchets de haute activité). Toutes les études ont en effet été réalisées à ce jour à température ambiante. Enfin, ils cherchent à répondre à la question importante pour un stockage géologique de l'évolution à très long terme des liants bas pH hydratés.

Une démarche en trois étapes est mise en œuvre : (i) caractérisation de systèmes réels (pâtes de liants bas pH), (ii) simulations expérimentales procédant par analyse de l'évolution jusqu'à l'équilibre de systèmes modèles reproduisant la composition chimique de liant bas pH, (iii) modélisation théorique des résultats obtenus.

Ce mémoire présente les résultats obtenus au Laboratoire d'Etude de l'Enrobage des Déchets (L2ED) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, ainsi qu'au sein de l'équipe « Réactivité des Systèmes Granulaires » de l'Institut Carnot de Bourgogne.

Dans un premier chapitre, nous dressons un état des connaissances actuelles sur les liants bas pH : principes de formulation, composition, propriétés minéralogiques et chimiques.

Le deuxième chapitre s'attache à caractériser des pâtes de liants bas pH préparées selon 5 formulations et conservées à trois températures (20, 50 et 80°C). Les influences de la composition du liant, de la durée et de la température de cure sur les propriétés minéralogiques et physico-chimiques des liants bas pH hydratés y sont discutées.

La diffraction des rayons X utilisée en première approche dans le chapitre II est mal adaptée pour caractériser les C-S-H, principaux hydrates formés, en raison de leur caractère nanocristalline. Le chapitre III complète donc les données obtenues par une étude par RMN de l'²⁷Al et du ²⁹Si de l'influence de la température sur la structure locale des C-S-H formés dans deux types de pâtes de liants bas pH.

Le chapitre IV est consacré à la simulation expérimentale des liants bas pH afin d'étudier leur comportement à l'équilibre thermodynamique. Nous cherchons en particulier à préciser l'influence de la composition chimique du liant bas pH et de la température sur ses caractéristiques thermodynamiques à l'équilibre.

Enfin, le dernier chapitre présente une étude de la rétention des alcalins par les pâtes de liants bas pH, puis par les systèmes modèles. Plusieurs hypothèses sont examinées pour expliquer l'origine de la rétention des alcalins et les différences observées entre les cations Na⁺ et K⁺.

Ce mémoire se termine par une synthèse des résultats obtenus et par la présentation des perspectives d'étude.

CHAPITRE I

Etat des connaissances sur les liants bas pH

1 Introduction

Ce premier chapitre bibliographique dresse un état des connaissances sur les liants bas pH. Ces liants comportant une fraction de clinker Portland et des additions minérales, nous commençons dans un premier paragraphe par effectuer un rappel des propriétés chimiques d'une pâte de ciment Portland. Une deuxième partie est consacrée à l'étude des ajouts et aux propriétés des matériaux cimentaires les incluant. Dans un troisième temps, nous recensons les différents liants bas pH étudiés au niveau international et étudions leur évolution chimique au cours de l'hydratation. Enfin, nous dressons une liste des questions qui demeurent sur la chimie de ces matériaux et présentons la démarche adoptée pour tenter d'y répondre.

2 Rappels sur le ciment Portland

2.1 Constitution

Le ciment Portland résulte du broyage du clinker, roche artificielle élaborée vers 1450°C à partir d'un mélange finement broyé et homogénéisé de calcaire (80%) et d'argile (20%) (*Figure I - 1*). A haute température, les éléments chimiques se recombinent pour donner essentiellement les quatre phases cristallines suivantes :

- silicate tricalcique C_3S également dénommé alite, qui représente 50 à 70% du clinker,
- silicate bicalcique ou bélite C_2S (5 à 25% du clinker),
- aluminate tricalcique C_3A (2 à 12% du clinker),
- alumino-ferrite tétracalcique C_4AF (0 à 15% du clinker).

Une petite quantité de sulfate de calcium (environ 5%) est ajoutée lors du broyage comme régulateur de prise.

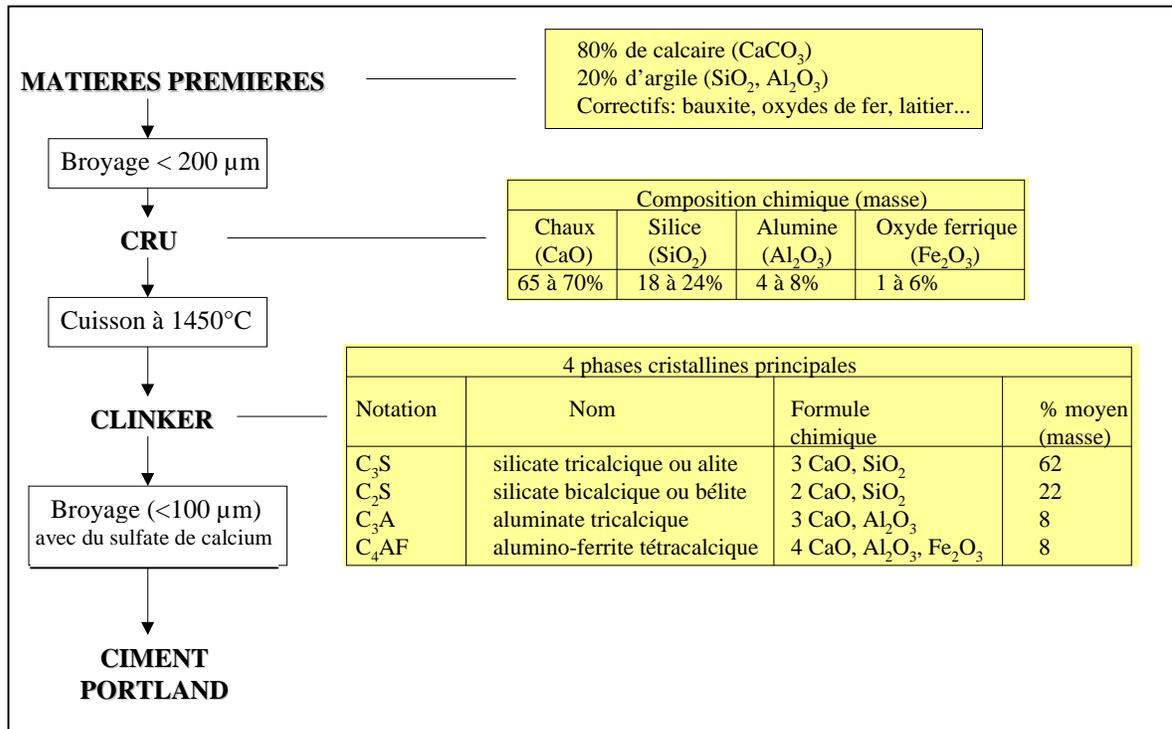


Figure I - 1 : Séquence de fabrication du ciment Portland

2.2 Hydratation

L'hydratation du ciment s'opère par dissolution des solides anhydres et précipitation d'hydrates qui forment une structure mécaniquement stable (théorie de Le Chatelier). Elle passe par quatre étapes clairement mises en évidence par calorimétrie (Figure I - 2) :

1. phase de pré-induction de quelques minutes caractéristique du mouillage et de la dissolution initiale des grains,
2. phase d'induction, ou période d'inertie thermique, dont la durée, le plus souvent de quelques heures, dépend du nombre de germes d'hydrosilicates (C-S-H) formés dès la mise en contact du ciment avec la solution de gâchage et du contenu de la solution,
3. phase d'accélération, coïncidant approximativement avec le début de prise, et contrôlée par la croissance libre des hydrates sur les grains de ciment,
4. phase de décélération (après 6 à 24 h pour les ciments à base de clinker Portland à température ordinaire), due au recouvrement total des grains de ciment par les hydrates, les réactions étant alors contrôlées par la dissolution de l'anhydre et par la diffusion à travers ces couches d'hydrates.

Cette dernière étape, qui correspond à une densification progressive du matériau, peut se prolonger pendant plusieurs mois, voire plusieurs années.

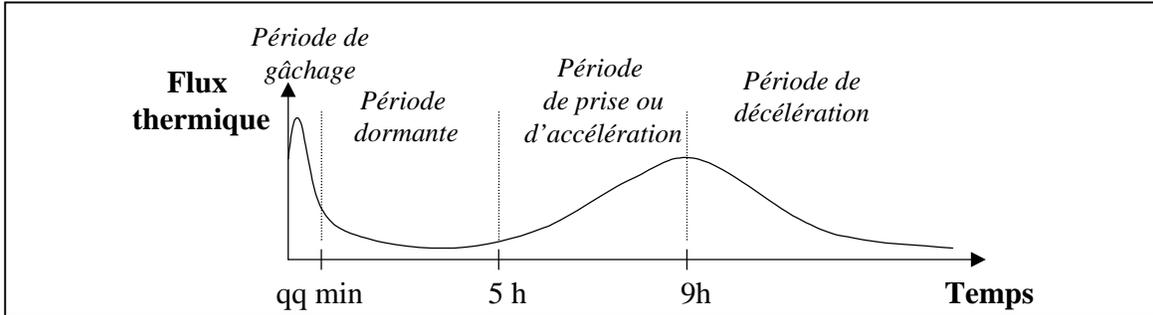


Figure I - 2 : Flux thermique dégagé par une pâte de ciment Portland en cours d'hydratation (l'échelle de temps est donnée à titre indicatif)

L'hydratation des silicates de calcium anhydres C_3S et C_2S donne naissance à la portlandite $Ca(OH)_2$ et au gel silicaté de composition variable C_xSH_y (noté de façon simplifiée C-S-H) responsable de la cohésion du milieu. Le C_3S , presque totalement consommé à 28 jours, confère rapidement au ciment une résistance élevée. Le C_2S , qui s'hydrate dans un second temps, permet au contraire d'atteindre des résistances élevées à moyen et long terme. Selon Brunauer *et al.* [BRU 60], le C_2S n'est hydraté qu'à 72% à 17 mois et 87% au bout de quatre ans et demi.

L'aluminate tricalcique C_3A présente une réactivité importante dans l'eau ou dans une solution saturée par rapport à la portlandite. La précipitation des hydroaluminates de calcium qui en résulte induit une rapide perte d'ouvrabilité de la pâte de ciment. Pour éviter ce raidissement, du sulfate de calcium est introduit en petite quantité sous forme de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, de semi-hydrate $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ou d'anhydrite $CaSO_4$. Dans ces conditions, la phase la moins soluble est l'ettringite ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Cette phase se forme tant que la concentration de sulfates en solution est suffisante. Lorsque tous les sulfates sont épuisés, ce sont les hydroaluminates de calcium comme C_4AH_{13} ou ses homologues monosubstitués (monosulfoaluminate de calcium, monocarboaluminate de calcium...) qui précipitent.

L'alumino-ferrite tétracalcique C_4AF , constitué d'une solution solide de C_2A et C_2F , donne des hydrates analogues au C_3A par simple substitution $Al^{3+}-Fe^{3+}$ lorsque l'hydratation est réalisée en présence d'hydroxyde de calcium.

Les produits d’hydratation des différentes phases du clinker sont récapitulés dans le *Tableau I - 1*.

Anhydres	Hydrates
C_2S, C_3S	C-S-H, CH
C_3A	C_3AH_6, C_4AH_{13} En présence de sulfate de calcium : $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ettringite $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ monosulfoaluminate de calcium hydraté En présence de $CaCO_3$: $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ monocarboaluminate de calcium hydraté
C_4AF	$C_3(A,F)H_6, C_4(A,F)H_{13}$ En présence de sulfate de calcium : $C_3(A,F) \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ $C_3(A,F) \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ En présence de $CaCO_3$: $C_3(A,F) \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$

Tableau I - 1 : Produits d’hydratation du clinker

2.3 Propriétés des hydrates formés

2.3.1 La portlandite

La portlandite ($Ca(OH)_2$ ou CH en notation cimentaire) est une phase présente sous une forme relativement pure, avec seulement de petites quantités d’ions étrangers. Elle possède une structure en feuillets (*Figure I - 3*) et se présente sous la forme de fines plaquettes hexagonales avec un clivage marqué suivant le plan de base. Les atomes de calcium sont en coordination octaédrique et les atomes d’oxygène en coordination tétraédrique [TAY 97].

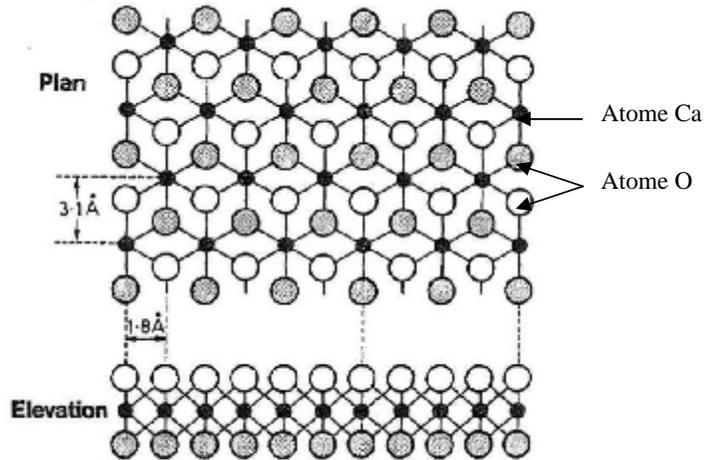
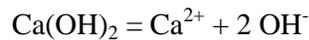


Figure I - 3 : Structure de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (les atomes d'hydrogène, qui ne sont pas représentés sur cette figure, complètent la coordination tétraédrique de chaque atome d'oxygène) [TAY 97]

En raison de la grande taille des cristaux, la portlandite possède une faible surface spécifique.

La dissolution de CH dans l'eau est exothermique et, par conséquent, sa solubilité diminue avec la température [TAY 97]. L'équilibre de solubilité peut s'écrire de la façon suivante :



et le produit de solubilité correspondant est $\log K_s, 25^\circ\text{C} = -5,2$ ([LOT 08] et références afférentes)

La solubilité de la portlandite dans l'eau est de l'ordre de 22 mmol/L à 25°C, ce qui correspond à un pH de 12,6. La portlandite est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée. Par son équilibre de solubilité, elle maintient le pH élevé de la solution interstitielle.

2.3.2 Les C-S-H

2.3.2.1 Structure des C-S-H

Les C-S-H constituent la majeure partie de la phase liante du ciment. Ils sont constitués de particules nanométriques agrégées les unes aux autres. Les dimensions typiques de ces particules sont de l'ordre de $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$ [GAU 98]. Elles présentent une structure lamellaire. Cette hypothèse, nécessaire à la compréhension de diverses observations (adsorption d'eau [FEL 70], diagramme X des C-S-H aux petits angles...), a été confirmée

grâce aux similitudes observées avec certains minéraux à structure feuilletée comme la plombierite ou la tobermorite, et grâce à un ensemble de techniques d’investigation de l’ordre local telles que la microscopie électronique en transmission à haute résolution.

Le feuillet est constitué d’une couche d’ions calcium intercalée entre des chaînes linéaires de silicates. La structure des chaînes a été largement étudiée par RMN du ^{29}Si . Les chaînes linéaires de silicates sont parallèles aux plans calcium. Elles sont constituées par un motif de trois tétraèdres de silice, appelé ‘dreierket’ [TAY 74], qui se répète (*Figure I - 4* et *Figure I - 5*). Deux des tétraèdres du motif partagent deux de leurs atomes d’oxygène avec le plan calcium, le troisième tétraèdre relie le dimère de silicate au dimère de silicate du motif suivant. Il est dit ‘pontant’. L’interfeuillet est composé par des molécules d’eau et des ions calcium lorsque le rapport CaO/SiO_2 est supérieur à 0,66.

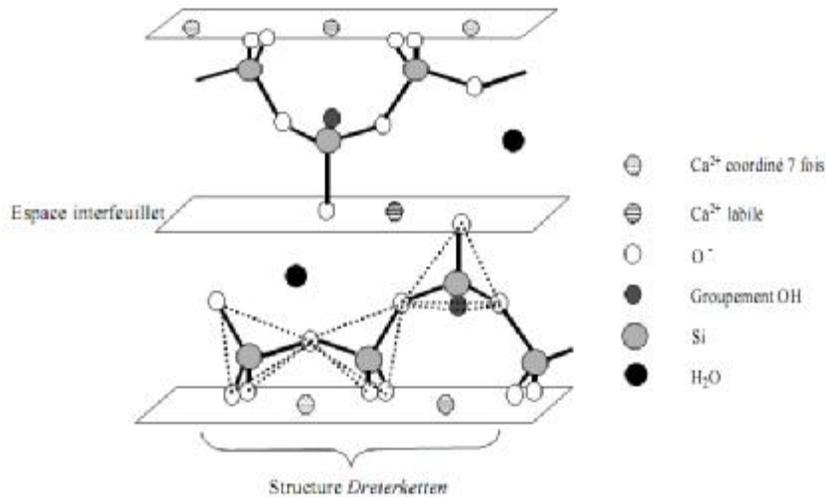


Figure I - 4 : Représentation de la structure "dreierketten" des C-S-H

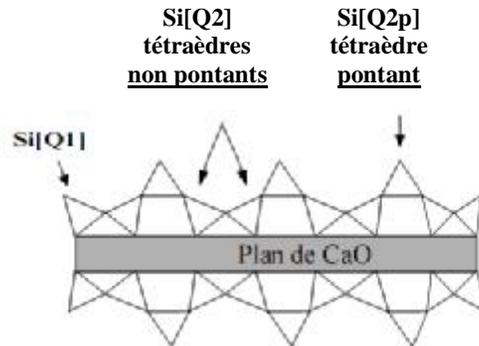


Figure I - 5 : Schéma simplifié de la structure d'un C-S-H, montrant les trois types de tétraèdres de silicium

La longueur des chaînes de silicates des C-S-H varie avec les conditions imposées, en particulier avec la concentration en hydroxyde de calcium de la solution d'équilibre [GRU 89, NON 96, KLU 96]. En effet, lorsque les C-S-H sont en équilibre avec de faibles concentrations en hydroxyde de calcium, les chaînes de silicates sont plus longues (de l'ordre du pentamère) qu'en présence d'une solution fortement concentrée en hydroxyde de calcium. Dans ce cas, les silicates sont essentiellement sous forme de dimères.

De nombreuses similitudes ont été relevées entre les C-S-H et des minéraux silicatés naturels. En particulier, on retrouve le motif 'dreierket' dans la wollastonite et la tobermorite. Si la wollastonite, CaSiO_3 , est anhydre, la tobermorite ($\text{Ca}_{4,5}[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3].2\text{H}_2\text{O}$) ou la clinotobermorite ($\text{Ca}_5[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]_2.4\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}].5\text{H}_2\text{O}$) sont des hydrates de stœchiométrie proche de celle des C-S-H de bas rapport C/S. Leur densité et leurs diagrammes de diffraction sont également proches de ceux des C-S-H. C'est la raison pour laquelle leurs structures [HAM 81, HOF 97] servent souvent de modèle pour celle des C-S-H, en particulier celle de la tobermorite 1,1 nm proposée par Hamid.

Un des groupes de symétrie choisi par Hamid pour décrire la tobermorite 1,1 nm est $P2_1$, $a_m=0,669$ nm, $b_m=0,739$ nm, $c_m=2,2779$ nm et $\gamma=123,49$ (Figure I - 6).

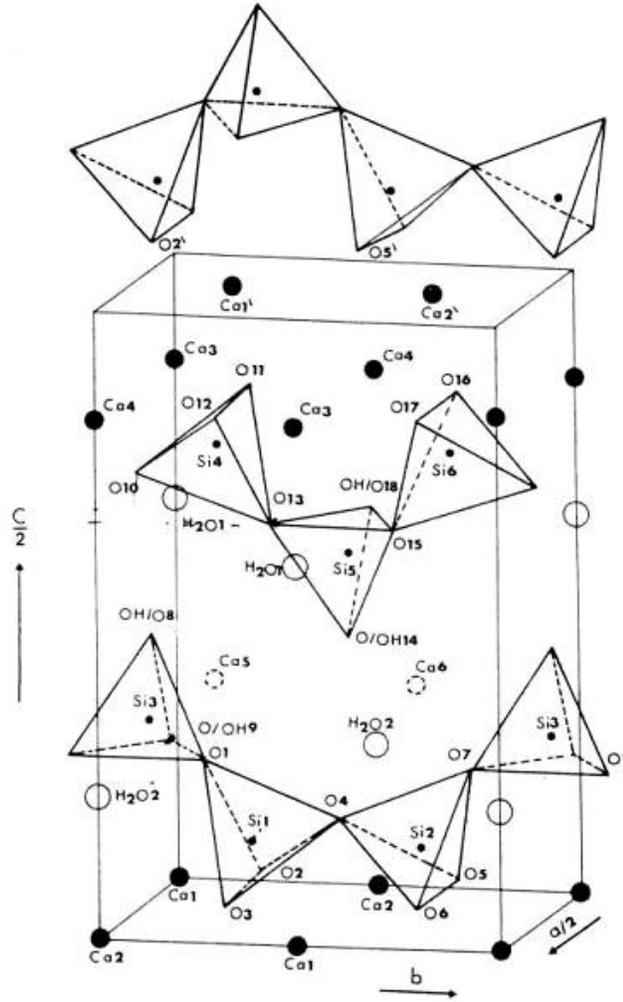


Figure I - 6 : Structure de la Tobermorite 1,1 nm [HAM 81]

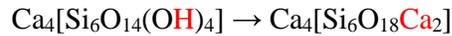
La structure de la clinotobermorite, minéral naturel, décrite en 1997 par Hoffman et Ambrester [HOF 97], est très comparable à la tobermorite d'Hamid, avec une maille décalée de $a/2$, $b/2$. Sa structure décrite avec 4-5 H_2O est plus dense que la Tobermorite 1,1 nm qui ne comporte que 2 H_2O (densité = $2,80 \text{ g/cm}^3$).

2.3.2.2 Solubilité des C-S-H

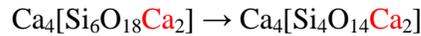
La composition des C-S-H est généralement définie par les rapports CaO/SiO_2 (noté C/S) et H_2O/SiO_2 (noté H/S). L'existence de plusieurs C-S-H de stœchiométrie, de structure ou de morphologie un peu différentes est postulée pour rendre compte des données expérimentales [MIN 03, TAY 86, TAY 90, CON 96a, CON 96b, CON 96c, GLA 87, BER

88, BER 90, RAH 99, KUL 01, THO 98, NON 98, NON 04, BAR 02, LEC 93, RIC 92, RIC 93, RIC 04]. Nonat [NON 96] proposent ainsi l'existence de C-S-H α , C-S-H β et C-S-H γ afin de rendre compte de l'évolution du diagramme de phases du système CaO-SiO₂-H₂O. Ces C-S-H ont tous les trois des structures qui dérivent de celle de la tobermorite. Ils ont également des stœchiométries variables :

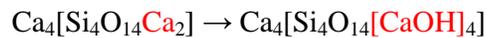
- C-S-H α , phase de rapport $0,66 < C/S < 1$: principalement échange des protons des groupements silanol des ions calcium dans l'interfeuille



- C-S-H β , phase de rapport $1 < C/S < 1,5$: dépolymérisation et compensation de charges par des ions calcium dans l'interfeuille



- C-S-H γ , phase de rapport $1,5 < C/S < 2$: dimères avec compensation de charges par des ions Ca(OH)⁺ dans l'interfeuille



Le système serait composé des quatre points invariants suivants :

- Gel de silice + C-S-H α + solution aqueuse
- C-S-H α + C-S-H β + solution aqueuse
- C-S-H β + C-S-H γ + solution aqueuse
- C-S-H γ + Ca(OH)₂ + solution aqueuse

Les points invariants correspondent aux parties verticales du diagramme représentant la variation du rapport C/S en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution (*Figure I - 7*). Les deux premiers points sont dans la zone de faible concentration en hydroxyde de calcium du filtrat, et les deux derniers sont dans la zone saturée et sursaturée par rapport à l'hydroxyde de calcium [DAM 95b]. Une étude [LEC 93] située dans la zone métastable de sursaturation a mis en évidence la formation de C-S-H sans observer la précipitation de portlandite.

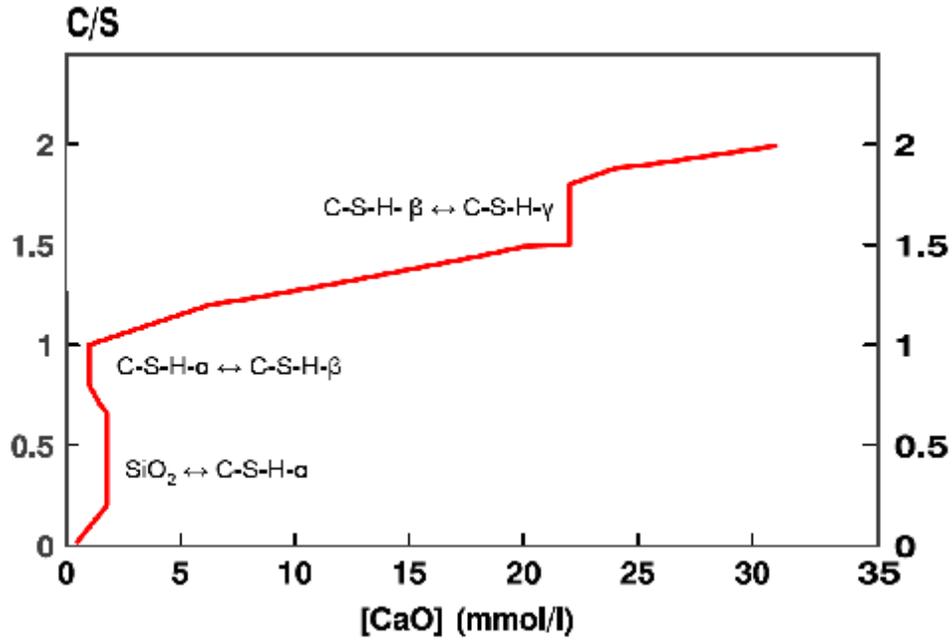


Figure I - 7 : Evolution du rapport C/S du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la phase liquide à 25°C à partir de l'hydratation totale de C₃S [NON 96]

Considérons à présent le pH de la solution d'équilibre des C-S-H en fonction de la concentration en calcium dans la solution (*Figure I - 8*) ou bien du rapport C/S du solide (*Figure I - 9*). Il est à noter que c'est la phase la plus soluble qui impose, à une composition donnée, le pH de la solution d'équilibre.

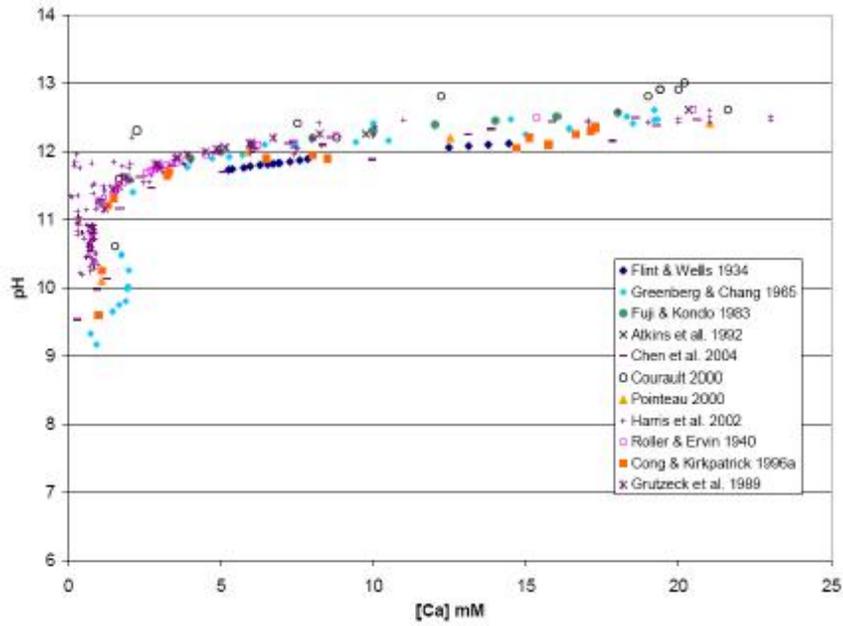


Figure I - 8 : Représentation de l'évolution du pH de la solution d'équilibre en fonction de la concentration en calcium dans la solution d'équilibre de C-S-H à température ambiante [FRI 05]

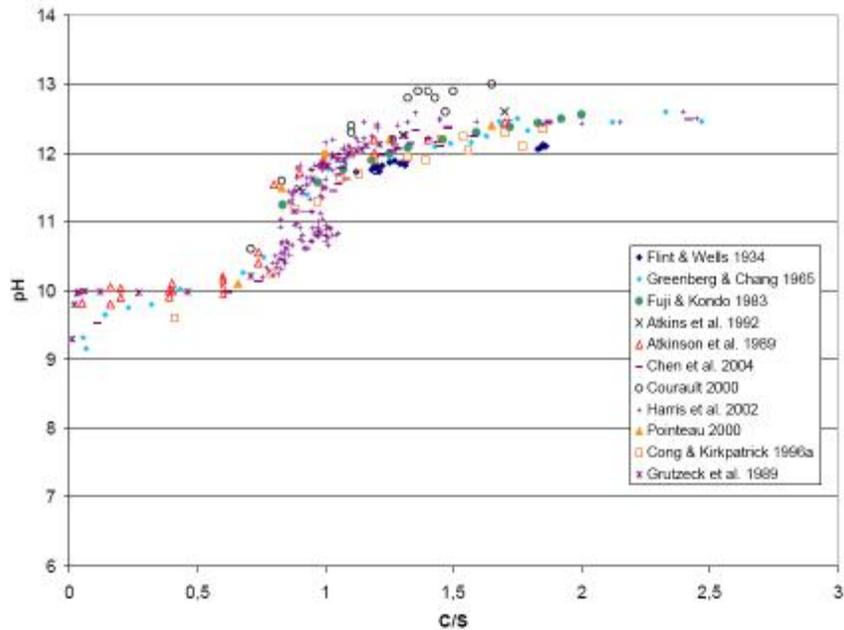


Figure I - 9 : Représentation de l'évolution du pH de la solution d'équilibre du C-S-H en fonction du rapport C/S du solide, à température ambiante [FRI 05]

Ces deux courbes peuvent également s’interpréter à partir de l’existence de différentes phases de C-S-H.

Dans la zone de prédominance des C-S-H γ , c’est-à-dire lorsque la concentration en calcium est supérieure à 20 mmol/L et le rapport C/S supérieur à 1,7, le pH est imposé par l’équilibre de dissolution de la portlandite à une valeur de 12,6 environ, ou est très proche de cette valeur dans la zone de sous-saturation par rapport à la portlandite.

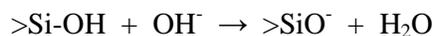
Dans la zone de prédominance des C-S-H β , c’est-à-dire lorsque la concentration en calcium est comprise entre 2 et 20 mmol/L et le rapport C/S est compris entre 1 et 1,5, toute la portlandite a été dissoute. Le pH diminue donc progressivement pour des concentrations en calcium et des rapports C/S décroissants. Au voisinage du possible changement de phases, c’est-à-dire pour un rapport C/S proche de 1 et une concentration en calcium de 2 mmol/L, la diminution s’accroît nettement, jusqu’à des valeurs de pH voisines de 11 [GRU 89].

Dans la zone de prédominance des C-S-H α , c’est-à-dire lorsque la concentration en calcium est inférieure à 2 mmol/L et le rapport C/S compris entre 0,66 et 1, pour des rapports C/S décroissants, la concentration en calcium réaugmente avec la concentration en silicium (courbure de la courbe de solubilité) mais le pH continue de diminuer, tout d’abord de façon assez abrupte avant de se stabiliser aux alentours de pH = 10.

En dessous de cette valeur et en dessous d’un rapport C/S voisin de 0,5, il n’existe plus de C-S-H à proprement parler et le pH de la solution est imposé par l’équilibre silice/hydroxyde de calcium en solution.

2.3.2.3 Surface des C-S-H

Du fait de la petite taille des particules qui les composent, les C-S-H possèdent une surface spécifique très élevée (de l’ordre de 250 m²/g) [KAN 61] ; de ce fait les propriétés physico-chimiques de la surface sont aussi importantes, sinon plus, que les propriétés du volume. En particulier, la principale caractéristique des C-S-H est qu’ils portent une forte densité de charges électriques de surface. En effet, les tétraèdres de silicates portent un oxygène à chacun de leur sommet. Si ces oxygènes ne sont pas engagés pour connecter deux tétraèdres ou pour coordiner un ion calcium, ils portent des protons et forment des groupes silanols >Si-OH. En milieu basique, les groupes silanols de la surface sont ionisés selon :



La densité de sites >Si-OH à la surface est fixée par la structure (4,8 sites/nm²) [VIA 01]

A pH élevé, comme c'est le cas dans la pâte de ciment, la plupart des sites sont ionisés, ce qui conduit à une densité de charges de surface parmi les plus élevées des minéraux. Celle-ci est à l'origine de la cohésion du ciment et joue un rôle important dans l'interaction des espèces ioniques avec la surface [PEL 97, JON 04] comme nous la verrons dans le paragraphe 3.3.1 du chapitre IV.

2.3.3 Les C-A-S-H

Dès 1957, Kalousek [KAL 57] a le premier montré que les ions aluminate peuvent entrer dans la structure de la tobermorite qui, comme nous l'avons vu, est un modèle pour la structure du C-S-H. Il propose des mécanismes réactionnels solide/solution, et fait l'hypothèse d'une substitution silicates / aluminates. Par la suite, en 1967, Copeland et al. [COP 67] ont observé que le mélange de C-S-H avec des phases AFm peut conduire à la disparition des phases AFm et à l'insertion d'aluminium dans la structure des C-S-H.

Il est maintenant bien établi que les ions aluminate dans le ciment hydraté peuvent remplacer en partie les ions silicate des C-S-H [AND 06, FAU 98a, THO 03, ANG 00, RIC 93a, CHE 07] pour donner un produit que l'on note « C-A-S-H ».

Les résultats expérimentaux obtenus concernant l'évolution de la stoechiométrie des C-A-S-H par bilan de masse entre solide et solution ainsi que leur caractérisation structurale par RMN sont compatibles avec une structure de type « *dreierketten* » des chaînes de silicates, comme celle de la tobermorite, avec une substitution du silicium par l'aluminium dans trois sites tétraédriques différents : ceux-ci correspondent aux environnements des siliciums de type Q₃, Q_{2p} et Q₂ [CHE 07].

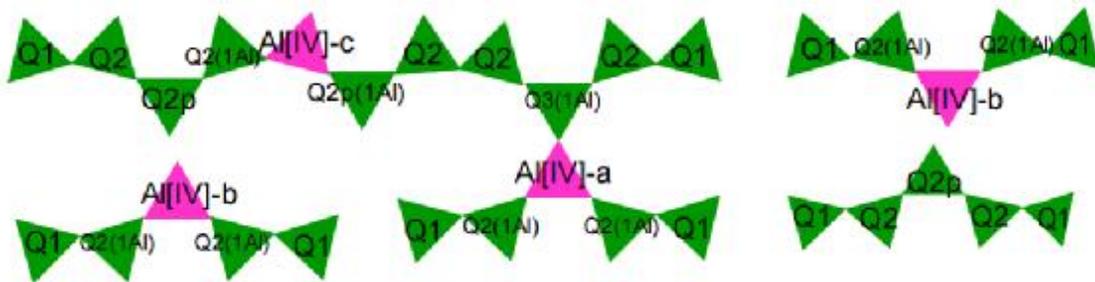


Figure I - 10 : Schéma des chaînes d'aluminosilicates finies dans un exemple de structure du C-A-S-H. Les plans de calcium ne sont pas représentés [CHE 07]

En ce qui concerne les aluminiums en sites Q_2 et Q_{2p} , leur présence n'implique qu'une modification de la chaîne de silicates elle-même, sans grande conséquence sur la structure du C-S-H. En revanche, la présence de sites Q_3 implique un pontage entre deux chaînes qui doit avoir des répercussions structurales [CHE 07]. CHEN [CHE 07] a également montré que l'espèce Q_3 ne se forme pas par le pontage de deux tétraèdres pontants de deux plans superposés et séparés par l'interfeuille, mais par le pontage de deux tétraèdres pontants de deux chaînes adjacentes du même plan.

L'analyse par RMN de l'aluminium a également mis en évidence la présence dans les C-A-S-H d'aluminium en environnement pentaédrique et octaédrique. Un bilan de charges du solide tend à montrer que ces espèces pourraient participer à la compensation de la charge de surface négative des C-A-S-H [CHE 07].

En ce qui concerne les conséquences de la substitution du silicium par l'aluminium dans les C-S-H sur les propriétés de l'interface solide-solution, des mesures de mobilité électrophorétique ont montré que, pour les faibles concentrations en hydroxyde de calcium, lorsque les groupements silanols sont faiblement ionisés, la charge de surface des C-A-S-H est plus négative que celle des C-S-H. La substitution de Si(IV) par Al(III) s'accompagne en effet d'un déficit de charges positives. Pour des concentrations en hydroxyde de calcium > 5 mmol/L, les C-S-H et C-A-S-H possèdent une charge de surface similaire car une majorité de groupes silanols est ionisée et le taux de substitution Al/Si est faible dans ces conditions (rapport de 0,04). Il est à noter que le point isoélectrique se situe à environ 3 mmol/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour les C-A-S-H de rapport Al/Si = 0,13, au lieu de 2 mmol/L pour les C-S-H [CHE 07].

2.3.4 Les phases AFm et AFt

2.3.4.1 Les phases AFm

Il existe une série d'aluminates de calcium hydratés regroupés par Taylor [TAY 97] sous le nom générique de phases AF_m ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$), de formule générale $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]\text{X}, n\text{H}_2\text{O}$ (soit $\text{C}_3\text{A.CaX}_2.m\text{H}$) où X est un anion monovalent (OH^- , Cl^- , $\text{NO}_3^- \dots$) ou un demi-anion divalent (CO_3^{2-} , $\text{SO}_4^{2-} \dots$). (*Tableau I - 2*).

Composition en notation cimentière	Composition des feuillets	Composition de l'interfeuille
C_2AH_8	$[2 Ca, Al(OH)_6, 2 H_2O]^+$	$Al(OH)_4^-, H_2O$
C_4AH_{19}	$[2 Ca, Al(OH)_6, 2 H_2O]^+$	$OH^-, 4 H_2O$
C_4AH_{13}	$[2 Ca, Al(OH)_6, 2 H_2O]^+$	OH^-, H_2O
$C_3A(CaSO_4)H_{12}$	$[2 Ca, Al(OH)_6, 2 H_2O]^+$	$0,5 SO_4^{2-}, H_2O$
$C_3A(Ca(NO_3)_2)H_{10}$	$[2 Ca, Al(OH)_6, 2 H_2O]^+$	NO_3^-
$C_3A(CaCl_2)H_{10}$	$[2 Ca, Al(OH)_6, 2 H_2O]^+$	Cl^-
$C_3A(CaCO_3)H_{11}$	$[2 Ca, Al(OH)_6, 2 H_2O]^+$	$0,5 CO_3^{2-}, 0,5 H_2O$
C_2ASH_8	$[2 Ca, Al(OH)_6, 2 H_2O]^+$	$AlSiO_3(OH)_2^-, 2 H_2O$

Tableau I - 2 : Composition de différentes phases AF_m

Les composés de type AF_m se présentent sous la forme de fines plaquettes hexagonales avec un clivage marqué selon le plan de base. Ils possèdent une structure en feuillets qui dérive de celle de la portlandite par remplacement d'un atome de calcium sur trois par un atome d'aluminium (*Figure I - 11*). Cette substitution a les conséquences suivantes :

- une distorsion des feuillets du fait de la grande différence de taille des cations Ca^{2+} ($r = 0.99 \text{ \AA}$) et Al^{3+} ($r = 0.51 \text{ \AA}$), les atomes de calcium se décalant alternativement à environ $\pm 0.5 \text{ \AA}$ du plan défini par les atomes d'aluminium ;
- l'apparition d'une charge positive à l'intérieur des feuillets à chaque substitution d'un cation divalent par un cation trivalent, compensée par la présence d'anions dans l'espace interfoliaire,
- la présence de molécules d'eau peu liées à la structure dans l'espace interfoliaire créé par l'intercalation d'anions,
- la création d'une surstructure par rapport à la maille hexagonale de la portlandite, avec un paramètre de maille $\sqrt{3}$ fois supérieur à celui de $Ca(OH)_2$.

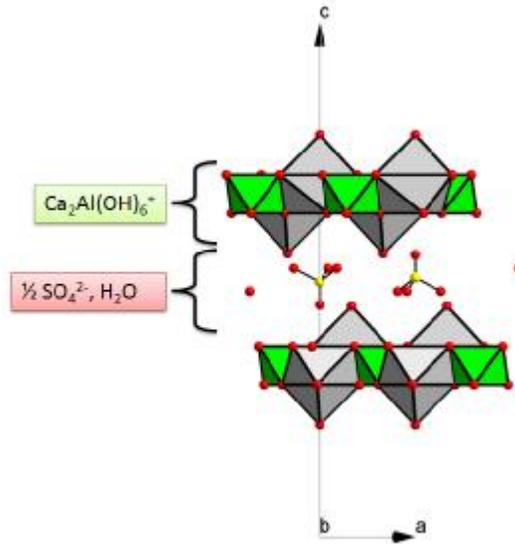


Figure I - 11 : Projection de la structure du monosulfoaluminate suivant la direction [010] (avec mise en ordre dans l'interfeuillelet pour clarifier la représentation structurale): en vert les polyèdres octaédriques de Al, en gris les polyèdres de coordination de Ca (CN 7), en rouge les atomes d'oxygène et en jaune les atomes de soufre

Les atomes d'aluminium ou de fer sont en site octaédrique, entourés de six hydroxyles. En revanche, les atomes de calcium, éloignés de la position centrale à l'intérieur du feuillelet, peuvent accroître leur coordinence jusqu'à 7 en se rapprochant d'un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau interfoliaire. La composition des feuillelets, en tenant compte de ces molécules d'eau coordonnant les atomes de calcium est $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6.2\text{H}_2\text{O}]^+$, caractéristique quasi-invariante des phases AF_m [REN 98 et références afférentes]. L'empilement de ces feuillelets principaux génère des cavités octaédriques interfoliaires (plus ou moins déformées) créées par 3 molécules d'eau de deux feuillelets adjacents. La distance interfoliaire est fonction de la nature de l'anion présent dans ces cavités, ainsi que de la quantité d'eau présente. Le nombre de molécules d'eau par unité formulaire est sensible à la température et à l'humidité relative.

2.3.4.2 Les phases AFt

La formule générale des phases AFt est $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6.12\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3.n\text{H}_2\text{O}$ soit $\text{C}_3(\text{A,F}).3\text{CaX}_2.n\text{H}$, où X désigne un anion monovalent ou un demi-anion divalent. La phase

Aft qui se forme lors de l'hydratation du ciment Portland est l'ettringite de formule $Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O \cdot (SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ($X = SO_4^{2-}$). Elle se présente sous la forme de cristaux aciculaires à base hexagonale. Les atomes de calcium sont coordonnés par huit atomes d'oxygène, quatre proviennent des molécules d'eau et les quatre autres des groupements hydroxyle. Les atomes d'aluminium sont en coordination octaédrique avec des atomes d'oxygène des groupements hydroxyle. Ces octaèdres s'empilent par les arêtes le long de l'axe c avec trois polyèdres de calcium pour former des colonnes de formule empirique $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O]^{3+}$ comme le montre la *Figure I - 12*. Les canaux entre les colonnes contiennent des ions sulfate SO_4^{2-} (*Figure I - 13*) et des molécules d'eau (respectivement 3 et 2 par maille). Les sulfates adoptent deux orientation possibles « up - down » le long de l'axe c de façon ordonnée.

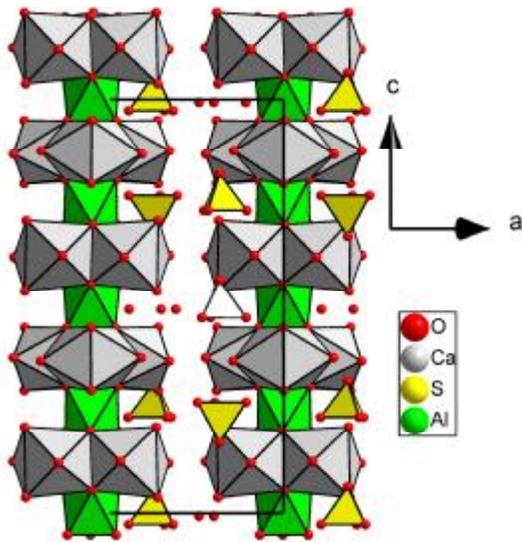


Figure I - 12 : Projection de la structure de l'ettringite suivant l'axe b

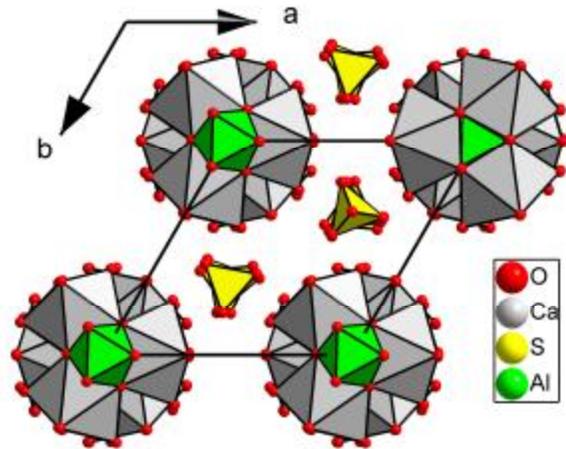


Figure I - 13 : Projection de la structure de l'ettringite suivant l'axe c

2.3.5 La solution interstitielle d'une pâte durcie de ciment Portland

La pâte de ciment durcie est un système hétérogène constitué d'un solide poreux ainsi que d'une phase liquide et généralement d'une phase gazeuse présentes dans les pores. Le solide est formé de minéraux hydratés et éventuellement de ciment anhydre résiduel si l'hydratation n'est que partielle.

L'eau présente dans la pâte de ciment durcie est composée de l'eau de gâchage résiduelle après hydratation des grains de ciment et/ou de l'humidité provenant du milieu ambiant. Elle se répartit sous trois formes : eau chimiquement liée, eau adsorbée et eau libre.

L'eau chimiquement liée a été consommée lors des différentes réactions d'hydratation et fait partie intégrante des hydrates. L'eau adsorbée est retenue à la surface solide des pores sous l'action de forces de Van der Waals. L'eau libre désigne la phase condensée qui remplit le volume poreux au-delà de la couche adsorbée et qui est séparée de la phase gazeuse par des ménisques.

La composition de la solution interstitielle constituée par l'eau libre varie avec l'âge du matériau (*Figure I - 14*). Au terme des réactions d'hydratation, elle contient quelques mmol/L de calcium, une dizaine de mmol/L de sulfates, et plusieurs centaines de mmol/L d'alcalins (sodium et potassium).

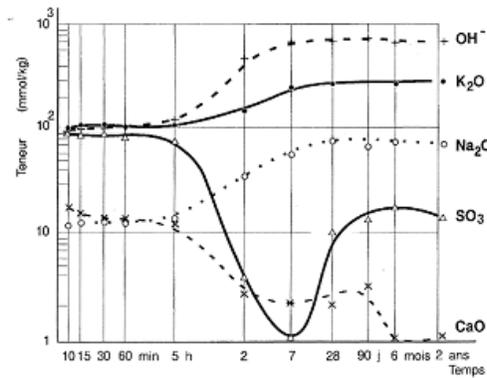


Figure I - 14 : Evolution de la composition de la solution interstitielle d'un béton de CEM I [LON 73]

Le pH de la solution interstitielle est lié aux équilibres de phases en présence. C'est la phase la plus soluble qui impose le pH jusqu'à sa dissolution totale. La *Figure I - 15* présente l'évolution du pH de la solution interstitielle d'un béton soumis à une lixiviation par l'eau pure [ATK 85].

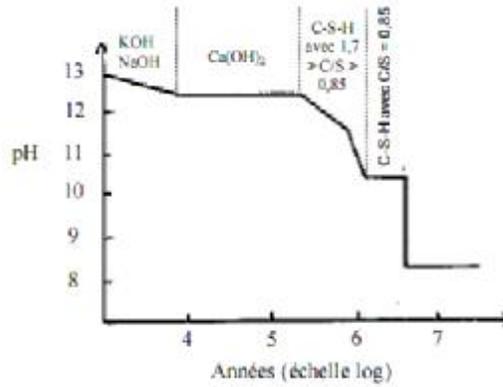


Figure I - 15 : Evolution au cours du temps du pH de la solution interstitielle d'un béton soumis à une lixiviation par l'eau pure [ATK 85] (370 kg/m^3 de ciment Portland, granulats calcaires inertes, $E/C = 0,5$; soumis au flux d'une eau sous saturée par rapport aux ions qui fixent le pH, densité de flux = 10^{-10} m/s)

La dégradation du matériau peut être décrite par la séquence suivante :

- initialement, dissolution des hydroxydes alcalins : le pH est égal ou supérieur à 13 à cause de la présence des alcalins dans la solution porale. A partir du flux considéré, il est prédit que 8500 ans sont nécessaires pour une lixiviation totale des alcalins.
- dans l'étape suivante, dissolution de la portlandite : c'est la portlandite qui tamponne le pH à 12,5 pendant $2,3 \times 10^5$ années.
- ensuite, dissolution incongruente des C-S-H : le pH diminue de 12,5 à 10,8 en même temps que le rapport CaO/SiO₂ des C-S-H varie de 1,7 à 0,85 (Figure I - 16). C'est la dissolution non congruente de ces hydrates qui contrôle le pH. Ce phénomène durerait 10^6 années dans les conditions étudiées.

Solides en équilibre	[Ca] _{aq} (mmol/kg)	[Si] _{aq} (mmol/kg)	pH
SH amorphe	0	1,41	6,38
SH amorphe + C-S-H (0,8)	1,52	4,18	10,17
C-S-H (0,8)	1,23	1,55	10,88
C-S-H (0,8) + C-S-H (1,1)	1,25	1,47	10,91
C-S-H (1,1)	1,23	1,12	11,03
C-S-H (1,1) + C-S-H (1,8)	19,3	$2,45 \cdot 10^{-2}$	12,43
CH + C-S-H (1,8)	22,0	$1,90 \cdot 10^{-2}$	12,53
CH	21,9	0	12,52

Tableau I - 3 : Points invariants dans le système CaO-SiO₂-H₂O à 25°C [STR 97]

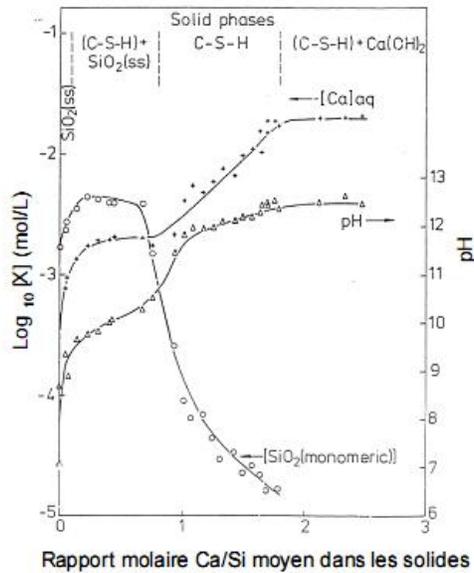


Figure I - 16 : Composition de la phase aqueuse dans le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ pour différentes valeurs de rapports C/S (« X » = Ca ou Si) [ATK 85]

- Lorsque la valeur du rapport C/S atteint 0,85, les silicates de calcium hydratés se dissolvent de façon congruente (Figure I - 16) jusqu'à ce que tout le solide ait disparu. La durée de cette étape finale est estimée à $1,8 \times 10^6$ années dans les conditions de l'étude.

Remarque : Dans son modèle de lixiviation, Atkins considère que les C-S-H les plus décalcifiés possèdent un rapport C/S de 0.85.

Cette étude de la lixiviation d'une pâte de ciment Portland permet de définir les principes d'une formulation de ciment « bas pH » à partir d'un ciment silico-calcique.

L'abaissement du pH de la solution interstitielle nécessite :

Û la réduction de la teneur en alcalins, ce qui peut être obtenu :

- en limitant la teneur en alcalins des constituants,
- en favorisant la sorption du sodium et du potassium sur les phases hydratées,

Û l'absence de portlandite,

Û la diminution du rapport C/S des C-S-H à une valeur inférieure à 1 pour que leur pH d'équilibre soit voisin de 11 (un pH de 10.3 pourrait même être obtenu au point d'équilibre du système C-S-H / silice à 25°C).

Dans la partie suivante, nous présentons les additions minérales qui peuvent être employées pour réduire le pH de la solution interstitielle.

3 Les ciments composés (ciments avec ajouts)

Différents additifs peuvent être ajoutés au ciment Portland afin de moduler ses propriétés d'usage. Ils peuvent être choisis pour les propriétés **hydrauliques** ou **pouzzolaniques** qu'ils développeront ensuite lors des processus d'hydratation (*Figure I - 17*).

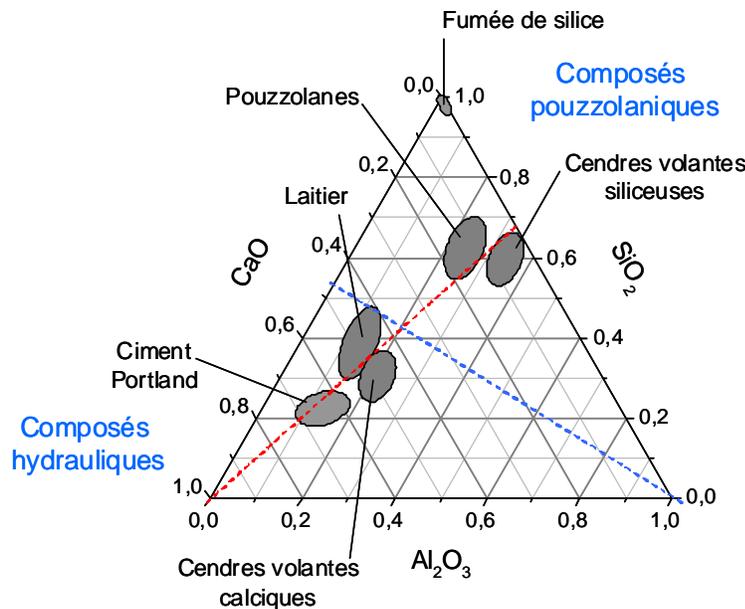


Figure I - 17 : Localisation, dans un diagramme ternaire $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, des composés minéraux couramment ajoutés au ciment Portland (teneurs exprimées en pourcentage massique)

La catégorie des composés pouzzolaniques regroupe essentiellement les pouzzolanes naturelles ou artificielles telles que les cendres volantes et la fumée de silice.

Parmi les additifs aux propriétés hydrauliques, on trouve principalement le laitier granulé de haut fourneau. Sous-produit de la fabrication de la fonte, il s'agit d'un véritable ciment car il suffit d'ajouter une petite quantité de clinker ou une base (chaux, soude...) pour activer les réactions d'hydratation.

Dans la suite, nous examinons l'intérêt que pourraient présenter les ciments composés (dans lesquels une fraction du ciment Portland est remplacée par des composés pouzzolaniques et/ou hydrauliques) pour l'élaboration de liants bas pH.

3.1 Descriptif des additions minérales

3.1.1 Les ajouts de composés pouzzolaniques

Une pouzzolane est un matériau siliceux ou silico-alumineux d'origine naturelle ou artificielle qui, intrinsèquement, possède un caractère hydraulique faible ou nul, mais qui, finement broyé en présence d'eau et à des températures ordinaires, est soluble en milieu basique, ce qui conduit à la précipitation de C-S-H en présence de calcium. Moins elle est cristallisée, plus elle est réactive.

3.1.1.1 Les principales pouzzolanes

Les pouzzolanes naturelles rencontrées le plus communément sont les cendres volcaniques, la pierre ponce, les argiles schisteuses, les opalines et les cherts, les terres à diatomées calcinées et l'argile cuite. Elles comportent généralement deux composés majoritaires : la silice et l'alumine.

Les cendres volantes et la fumée de silice possèdent des propriétés pouzzolaniques reconnues et sont utilisées en génie civil pour la formulation de bétons résistant aux environnements agressifs (cendres volantes) ou de bétons hautes performances (fumée de silice). Ces deux composés font l'objet d'une présentation détaillée dans les paragraphes suivants.

3.1.1.2 Caractéristiques de la fumée de silice

La fumée de silice est un sous-produit de la fabrication d'alliages de silicium ou de ferrosilicium obtenu dans un four à arc à partir de quartz de grande pureté et de charbon. Le monoxyde de silicium SiO entraîné par les gaz depuis la zone de combustion des fours s'oxyde et se condense sous forme de particules de silice amorphe (SiO₂), sphériques et extrêmement fines (densité voisine de 2,20, diamètre compris entre 0,03 et 0,3 µm) avec une très faible masse volumique en vrac (de 200 à 300 kg/m³).

Les alliages de ferrosilicium courants ont des teneurs nominales en silicium de 50, 75 et 90%. A 98%, le produit est considéré comme du silicium métal. La teneur en silice dans la fumée de silice croît avec celle en silicium dans l'alliage. Les teneurs habituelles en silice sont

de 94 à 98% pour le silicium métal, de 90 à 96% pour le ferrosilicium à 90% et de 86 à 90% pour le ferrosilicium à 75%.

La manutention de la fumée de silice est difficile. Aussi la fumée de silice est-elle disponible sous forme « densifiée » (agglomérats de particules individuelles produits par aération, de masse volumique comprise entre 500 et 700 kg/m³), ou sous forme de suspension (constituée à masse égale d'eau et de fumée de silice, de masse volumique comprise entre 1300 et 1400 kg/m³).

La silice amorphe constitutive de la fumée de silice est très réactive et la petitesse des particules accélère la réaction pouzzolanique avec l'hydroxyde de calcium.

Cependant, plusieurs auteurs [SAN 99, MIT 98] soulignent que la fumée de silice ne possède une réactivité pouzzolanique élevée que si elle est correctement dispersée dans le liant. Sous forme d'agglomérats, sa réaction est beaucoup plus lente et une fraction importante peut rester non consommée.

3.1.1.3 Caractéristiques des cendres volantes

Les cendres volantes sont recueillies dans les installations de dépoussiérage électrostatique ou mécanique des fumées des centrales thermiques à charbon. Elles se présentent sous forme de particules sphériques de diamètre compris entre moins de 1 µm et 100 µm, avec une surface spécifique Blaine de l'ordre de 600 m²/kg.

La composition chimique des cendres volantes est très variable. Les cendres provenant de la combustion des charbons bitumineux sont caractérisées par une faible teneur en oxyde de calcium CaO et de fortes teneurs en silice et alumine. Au contraire, les cendres issues de la combustion de lignite possèdent une teneur en oxyde de calcium supérieure à 10%, de faibles teneurs en silice et alumine et de fortes teneurs en alcalins et sulfates. Les cendres volantes sont constituées d'une phase vitreuse alumino-silicatée (fraction massique de 60 à 90%) à l'origine de la réactivité pouzzolanique et de minéraux cristallins dont la nature dépend de l'origine des cendres (*Tableau I - 4*). Les phases cristallisées présentes dans les cendres provenant de la combustion du charbon bitumineux sont non réactives. Au contraire, plusieurs des phases constitutives des cendres de lignite (3CaO.Al₂O₃, 4CaO.3Al₂O₃.SO₃, CaSO₄, CaO) possèdent des propriétés hydrauliques. Ce second type de cendres possède donc une réactivité accrue.

Origine des cendres	Phase vitreuse	Phases cristallisées
Charbon bitumineux	Alumino-silicatée	Quartz, mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), sillimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), hématite, magnétite
Lignite	Alumino-silicatée	Quartz, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, CaSO_4 , CaO , MgO , sulfates alcalins

Tableau I - 4 : Composition minéralogique des cendres volantes [MAL 02]

Les cendres volantes sont classées en deux catégories selon leur nature : type V pour les cendres silico-alumineuses aux propriétés pouzzolaniques (celles qui nous intéressent et qui contiennent moins de 10% de CaO) et type W pour les cendres silico-calcaires qui possèdent également des propriétés hydrauliques. Elles sont règlementées par la norme NF EN 450.

3.1.1.4 Comparaison de la réactivité pouzzolanique de la fumée de silice et des cendres volantes

Poon et al. [POO 01] ont effectué une étude comparative des propriétés des pâtes cimentaires incorporant de la fumée de silice densifiée et des cendres volantes. Des résultats obtenus, il ressort que :

- Ø la portlandite est consommée plus lentement en présence de cendres volantes que de fumée de silice : malgré un taux d'incorporation de 20 % de cendres volantes dans le liant, la teneur en portlandite du matériau reste très supérieure (9 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par rapport à la masse de CEM I) à celle des échantillons préparés avec 5 % ou 10 % de fumée de silice (7 % et 4 % de portlandite restant dans le matériau respectivement).
- Ø les réactions pouzzolaniques sont incomplètes à l'échéance de 90 jours.

3.1.2 Le laitier

Le laitier de haut fourneau est un sous produit de fabrication de la fonte brusquement refroidi par aspersion d'eau. Cette trempe provoque la vitrification du matériau [TAY 97].

Il est constitué majoritairement de 4 oxydes : CaO (dans des proportions de l'ordre de 30 à 50%), SiO_2 (entre 27 et 42%), Al_2O_3 (entre 5 et 33%), MgO (entre 0 et 21%) et d'autres oxydes en très faible quantité [DEM 80].

Le laitier de haut fourneau est un matériau hydraulique latent.

- Ø Mélangé à du calcaire, le laitier peut être utilisé comme matière première pour produire du ciment Portland par un procédé « voie sèche », ce qui permet de réduire les émissions de CO₂ : au contraire de l'oxyde de calcium provenant du calcaire, la chaux apportée par le laitier est directement sous forme CaO et ne nécessite donc pas d'être décarbonatée.
- Ø Le laitier broyé à une granulométrie appropriée peut être utilisé seul comme liant à condition d'accélérer son hydratation par ajout d'une faible quantité d'hydroxyde de sodium ou de potassium, de chaux ou de sulfate de calcium. Le laitier possède en effet une teneur en chaux suffisante pour permettre la formation, sans aucune addition, de silicates et aluminates de calcium hydratés, mais réagit avec une extrême lenteur. La chaux et les sulfates participent à la formation des hydrates, tandis que les bases fortes NaOH et KOH jouent un rôle d'activateur.
- Ø Le plus souvent, le laitier est utilisé en mélange avec du ciment Portland. C'est alors la portlandite formée par hydratation du clinker qui active l'hydratation du laitier. Le ciment au laitier peut être fabriqué en broyant ensemble le clinker et le laitier granulé sec avec du gypse, ou en mélangeant à sec la poudre de ciment Portland et le laitier de haut fourneau.

L'activité hydraulique du laitier dépend de sa surface spécifique. En pratique, la finesse du laitier est supérieure à celle du ciment Portland.

3.2 Influence des ajouts sur les propriétés d'un matériau cimentaire

3.2.1 La fumée de silice

Le *Tableau I - 5* dresse un récapitulatif de l'influence de la fumée de silice sur les propriétés des matériaux cimentaires.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Accroissement des résistances mécaniques [SEL 83] ✓ Affinement de la structure poreuse [DUR 95, HOO 92] ✓ Diminution des coefficients de diffusion [BEN 00, OH 02] ✓ Diminution du pH et des concentrations en alcalins de la solution interstitielle [AND 89] 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Allongement du temps de malaxage afin d'assurer une dispersion homogène de la fumée de silice ✓ Accroissement de la demande en eau [KHA 92] ✓ Accroissement du retrait endogène [LAR 92]

Tableau I - 5 : Influence de la fumée de silice sur les propriétés des matériaux cimentaires

Un des avantages de la fumée de silice est sa capacité à faire diminuer le pH et la teneur en alcalins de la solution porale d'un matériau cimentaire. La diminution de pH croît avec l'ajout de fumée de silice. Des essais réalisés sur pâtes de ciment confectionnées avec un CEM I de très haute alcalinité (pH 13,9) ont montré que le pH de la solution interstitielle diminue de 0,5 unité suite à l'ajout de 10 % de fumée de silice, et de 1 unité lorsque l'ajout est de 20 % (de la masse totale de liant) [PAG 83]. Selon [TRA 78], un taux d'incorporation de fumée de silice supérieur à 25 % permet la consommation totale de la portlandite par réaction pouzzolanique. Nous pouvons remarquer que le taux de substitution du ciment par de la fumée de silice dans les ciments commerciaux reste faible (10 %, limite imposée par la norme EN 197-1). Il sera donc nécessaire d'explorer des teneurs en ajouts supérieures à celles pratiquées dans les ciments normalisés pour réaliser des liants bas pH.

3.2.2 Les cendres volantes

Les cendres volantes, qui ne sont pas des produits manufacturés et ne peuvent pas en conséquence être réglementées par les strictes spécifications d'une norme, présentent une grande variabilité de composition. Il est donc impossible de définir une cendre *étalon* qui servirait de référence. En revanche, des tendances générales peuvent être dégagées quant à leur influence sur les propriétés du matériau hydraté (Tableau I - 6).

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Réduction de la demande en eau [MAL 02] ✓ Affinement de la structure poreuse [FU 02] ✓ Réduction de la chaleur d'hydratation [TOK 88] et de la température maximale atteinte [MAL 02] ✓ Résistance accrue à long terme [ODL 91] ✓ Diminution des coefficients de diffusion [BOU 02, BEL 97, GUT 00] 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Variabilité de composition chimique des cendres volantes ⇒ réactivité variable [MAL 02, RAV 81] ✓ Retard de prise [MAL 02] ✓ Affaiblissement des résistances mécaniques au jeune âge [ODL 91]

Tableau I - 6 : Action des cendres volantes sur les propriétés d'un matériau cimentaire

L'ajout de cendres volantes au liant permet, grâce à une dilution du clinker et au développement de la réaction pouzzolanique, d'obtenir des teneurs en portlandite plus faibles que celles d'un témoin à base de ciment Portland. De plus, en raison de leur faible teneur en calcium, les liants incorporant des cendres volantes possèdent des C-S-H de rapport C/S inférieur à celui des hydrates du ciment Portland.

Le remplacement d'une fraction du ciment Portland par des cendres volantes induit une diminution de la concentration des ions Na^+ , K^+ et OH^- dans la solution interstitielle du matériau durci [DIA 81, NIX 86, CAN 87]. Shehata et al. [SHE 99] ont montré que le pH de la solution interstitielle des pâtes de ciment hydratées diminue lorsque le taux d'incorporation des cendres volantes augmente (*Figure I - 18*) et avec l'âge du matériau (*Figure I - 19*). Cependant, même avec des taux d'incorporation dans le liant élevé (70%) et en utilisant des cendres volantes à faible teneur en CaO, le pH reste supérieur à 12,5 à l'échéance de 2 ans [SHE 99], en raison de la persistance de la portlandite.

Il est par ailleurs à noter que la réactivité des cendres volantes est influencée par la teneur en alcalins du ciment Portland avec lequel elles sont utilisées. Ainsi, la réaction pouzzolanique démarre plus tôt en présence d'un ciment Portland à durcissement rapide qui conduit à un développement plus rapide de l'alcalinité du liquide interstitiel que le ciment Portland ordinaire. Au contraire, elle est ralentie dans les liants incorporant du laitier ou de la fumée de silice en raison de l'abaissement du pH de la solution interstitielle qui résulte de l'ajout de ces minéraux.

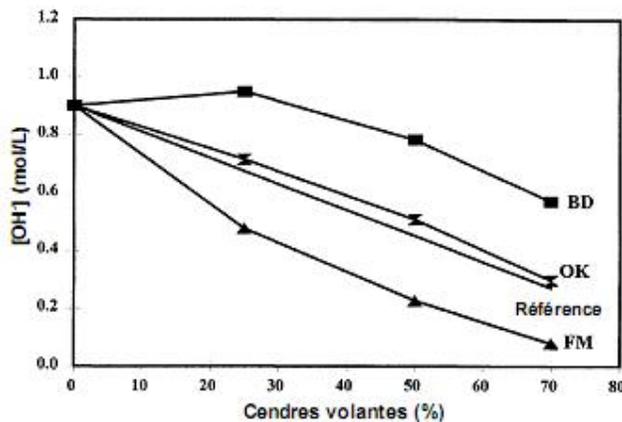


Figure I - 18 : Influence de la teneur en cendres volantes du liant sur le pH de la solution interstitielle des pâtes cimentaires (BD, OK et FM sont trois types de cendres volantes) [SHE99]

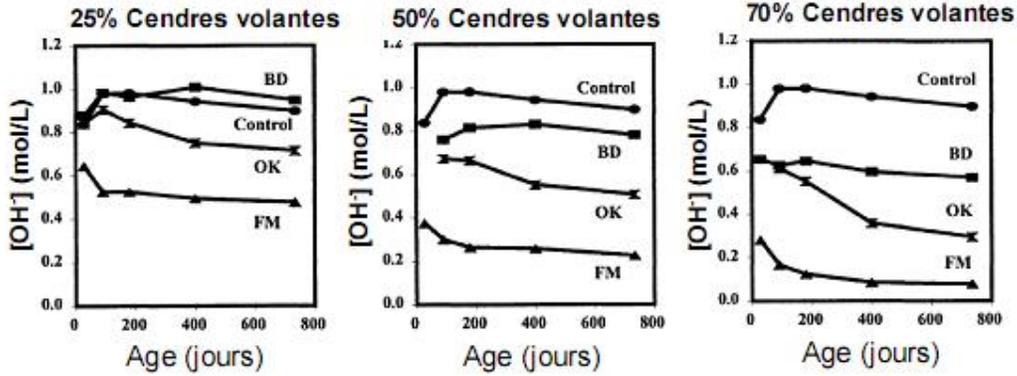


Figure I - 19 : Evolution de la concentration en OH⁻ de la solution interstitielle d'un matériau cimentaire incorporant différentes quantités de cendres volantes en fonction du temps [SHE 99]

3.2.3 Le laitier

Le Tableau I - 7 dresse un récapitulatif de l'influence du laitier sur les propriétés des matériaux cimentaires.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Affinement de la structure poreuse [RAS 91, XI 97, GLA 91] ✓ Réduction de la chaleur d'hydratation ✓ Diminution de la perméabilité [GLA 91] 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Retard de prise [JAV 68] ✓ Augmentation du retrait endogène [LEE 06]

Tableau I - 7 : Influence du laitier sur les propriétés des matériaux cimentaires

Les pâtes de ciment au laitier présentent des teneurs en portlandite inférieures à celles des pâtes de ciment Portland [TAY 85]. En revanche, à taux d'incorporation identiques dans le liant, le laitier est moins efficace que les cendres volantes pour consommer la portlandite, ce qui s'explique par le fait qu'il est naturellement plus riche en oxyde de calcium. C'est également la raison pour laquelle il conduit à des C-S-H de rapport C/S supérieur.

La réduction de pH induite par le seul ajout de laitier [GLA 91] est insuffisante pour répondre au cahier des charges des liants bas pH. Longuet [LON 73] a extrait la solution interstitielle de pâtes de ciment préparées à partir de quatre laitiers différents après 12 ou 13 mois de conservation en sac étanche. Les résultats d'analyse font apparaître un pH compris entre 13,1 et 13,4 et des teneurs en alcalins de plusieurs g/L.

3.2.4 Conclusion

Ø Les ciments obtenus par ajout de composés pouzzolaniques à un ciment Portland faiblement alcalin offrent des perspectives intéressantes pour la réalisation de liants bas pH. Lorsqu'elles sont finement broyées, les pouzzolanes présentent en effet la propriété de former, en présence d'eau et d'hydroxyde de calcium, des silicates de calcium hydratés dont le rapport C/S est inférieur à celui des hydrates du ciment Portland. Ceci présente un triple avantage si l'on cherche à réduire le pH de la solution interstitielle du matériau hydraté :

- selon le type et la concentration de la pouzzolane ajoutée, la portlandite résultant de l'hydratation du clinker peut être consommée en totalité,
- la concentration d'alcalins dans la solution interstitielle peut être réduite, la capacité des C-S-H à sorber les ions Na^+ et K^+ augmentant lorsque la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ diminue,
- le pH d'équilibre des C-S-H diminue avec le rapport C/S.

Ø Le laitier, composé aux propriétés hydrauliques, produit moins de portlandite que le clinker par hydratation. Il conduit à des C-S-H de rapport C/S inférieur présentant une plus faible capacité de sorption des alcalins.

Ø Le remplacement d'une fraction du ciment Portland par un composé pouzzolanique modifie les propriétés du matériau obtenu. Certains effets sont bénéfiques. Citons par exemple :

- pour les deux pouzzolanes étudiées, la réduction du ressuage, l'affinement de la porosité, la réduction de la perméabilité et des coefficients de diffusion,
- pour les cendres volantes, la fluidification de la pâte et la réduction de l'échauffement en cours d'hydratation,
- pour la fumée de silice, l'augmentation des résistances mécaniques.

Néanmoins, l'ajout de pouzzolanes peut également être source de difficultés :

- retard de prise et affaiblissement de la résistance mécanique au jeune âge dans les matériaux fortement dosés en cendres volantes,
- perte d'ouvrabilité, accroissement de l'échauffement en cours d'hydratation, augmentation des retraits endogène et thermique en cas d'utilisation de liants très riches en fumée de silice,

- dispersion inhomogène de la fumée de silice en raison de sa forte tendance à l’agglomération.

L’utilisation d’un liant ternaire constitué de ciment Portland et de deux pouzzolanes (l’une à cinétique rapide (fumée de silice), l’autre à cinétique lente (cendres volantes)) ou de ciment Portland, de laitier et d’une pouzzolane permet de résoudre certains des problèmes observés avec les mélanges binaires.

3.3 Les ciments ternaires

3.3.1 Mélanges ternaires CEM I / fumée de silice / cendres volantes

Les mélanges CEM I / fumée de silice / cendres volantes ont fait l’objet d’études en nombre restreint, mais dont les résultats présentent un intérêt dans la perspective de l’élaboration de liants bas pH.

Mehta et al. [MEH 82] montrent qu’une pâte de ciment comportant 15% de cendres volantes et 15% de fumée de silice contient, aux échéances de 7, 28 et 90 jours, une teneur en portlandite intermédiaire entre celle des pâtes incorporant 30% de l’une ou l’autre des deux pouzzolanes (*Tableau I - 8*). Selon Lilkov et al. [LIL 96], la réaction pouzzolanique de la fumée de silice serait prédominante pendant les 7 premiers jours de l’hydratation, tandis que les cendres volantes réagiraient aux échéances ultérieures.

Teneur en portlandite (%)	7 jours	28 jours	90 jours
100 % CEM I	15,0	16,9	18,9
70 % CEM I – 30 % cendres volantes	11,8	13,2	13,4
70 % CEM I – 30 % fumée de silice	10,7	7,9	4,2
70 % CEM I – 15 % cendres volantes – 15 % fumée de silice	11,0	10,2	9,5

Tableau I - 8 : Teneur en portlandite au sein de pâtes de ciment [MEH 82]

Par ailleurs, l’association de cendres volantes et de fumée de silice permet de réduire rapidement et durablement la teneur en alcalins dans la solution interstitielle d’un matériau cimentaire [SHE 02].

Type de ciment	[Na ⁺] + [K ⁺] (mol/L) à 3 ans
75 % CEM I – 25 % cendres volantes	0,62
75 % CEM I – 20 % cendres volantes – 5 % fumée de silice	0,42

Tableau I - 9 : Influence de la fumée de silice et des cendres volantes sur la teneur en alcalins des solutions interstitielles des pâtes cimentaires [SHE 02]

L'ajout en faible concentration (5 % de la masse de liant) de fumée de silice à un ciment aux cendres volantes induit une augmentation de la porosité totale, mais un affinement de la structure poreuse du matériau hydraté [HUA 97]. De plus, cet ajout de fumée de silice, même en très faible concentration, à un matériau élaboré à partir de ciment aux cendres volantes améliore nettement sa résistance en compression, en particulier au jeune âge [LAM 98].

3.3.2 Mélanges ternaires CEM I / fumée de silice / laitier

De la même manière que pour un liant ternaire CEM I / fumée de silice / cendres volantes, la fumée de silice est l'ajout le plus réactif des deux additions minérales. De ce fait, l'ajout de fumée de silice à des ciments au laitier modifie beaucoup les propriétés du matériau obtenu.

Sioulas et Sanjayan [SIO 00] ont montré que l'introduction de fumée de silice dans un liant binaire CEM I / laitier accélère l'hydratation et augmente l'échauffement du matériau (*Tableau I - 10*).

Liant	30 % CEM I – 70 % laitier	50 % CEM I – 50 % laitier	45 % CEM I – 45 % laitier – 10 % fumée de silice
Temps pour atteindre la température maximale	27 h	26 h	21 h
Echauffement (°C)	18°C	30°C	34°C

Tableau I - 10 : Echauffements de bétons incorporant du CEM I, du laitier et / ou de la fumée de silice pendant l'hydratation

L'association de ciment Portland, de laitier et de fumée de silice conduit par ailleurs à une diminution du pH de la solution interstitielle. Xi et al. [XI 97] ont étudié un liant constitué de 32.5% de CEM I, 60.5% de laitier et 7% de fumée de silice. Après 24 h d'hydratation, la suspension cimentaire (masse d'eau / masse de solide = 0.75 mL/g) présente un pH de 12.3, mais celui-ci est réduit à 11.3 après 14 j d'hydratation.

Enfin, l'ajout de fumée de silice à un liant composé de CEM I et de laitier augmente la porosité totale du matériau mais diminue la taille des pores [BAG 98]. De plus, cet ajout permet d'améliorer les résistances en compression à long terme [BAG 98, LAN 99].

3.3.3 Conclusion

- Ø L'utilisation conjointe de cendres volantes et de fumée de silice en remplacement d'une fraction du ciment Portland présente plusieurs des avantages attendus :
- le matériau durci présente une structure poreuse affinée, une résistance à la compression élevée, même au jeune âge ;
 - la concentration des alcalins dans la solution interstitielle subit une réduction rapide et durable, tandis que la portlandite est consommée par réaction pouzzolanique avec la fumée de silice dans un premier temps, puis avec les cendres volantes ;
 - la teneur en fumée de silice peut être abaissée par rapport à un liant binaire ciment Portland / fumée de silice, ce qui diminue le coût du matériau.

Notons cependant que la réaction pouzzolanique des cendres volantes est ralentie dans un liant incorporant de la fumée de silice en raison de l'abaissement de l'alcalinité de la solution interstitielle qui résulte de l'ajout de ce composé.

- Ø L'association de fumée de silice et de laitier est intéressante pour plusieurs raisons :
- la présence de laitier, composé hydraulique, permet d'obtenir des matériaux cimentaires avec de bonnes résistances en compression même au jeune âge et de garder une ouvrabilité suffisante des matériaux frais,
 - le matériau durci présente une diminution de la taille des pores et une bonne durabilité.

4 Etat de l'art sur les liants bas pH

Les liants bas pH intéressent en premier lieu les pays qui étudient l'option d'un stockage géologique profond pour la gestion de leurs déchets nucléaires de moyenne ou haute activité à vie longue. Ainsi des formulations ont-elles été développées dans différents pays européens (Suède, Finlande, France, Espagne, Suisse), au Japon, au Canada, et aux Etats-Unis. Différentes applications ont été considérées : coulis d'injection, béton projeté, béton hautes performances. Dans la suite, nous dégagons les caractéristiques chimiques des liants hydratés (minéralogie, composition de la solution interstitielle) qui présentent un intérêt pour notre travail. Les autres propriétés de ces matériaux seront détaillées en annexe 1.

4.1 Les différentes formulations

Le Tableau I - 11 récapitule les différents liants bas pH étudiés à ce jour.

Pays	Composition du ciment	Condition	pH de la solution en équilibre avec le matériau hydraté, ou pH de la solution interstitielle	Auteurs
Canada – AECL	CEM I 50% - FS 50%	90 jours d'hydratation, liquide/solide = 1	10,6	Martino et al. [WOR 07]
Finland – Posiva Oy	CEM I 60% - FS 40%	58 jours d'hydratation + 20 à 25 semaines de lixiviation avec un débit de 0,26 L/an	11	Vuorio et al. [VUO 05]
France – ANDRA, CEA, EDF	CEM I 60% - FS 40%	360 jours d'hydratation, liquide/solide = 0,5	12,2	Codina et al. [COD 07a]
	CEM I 37,5% - FS 32,5% - CV 30%	360 jours d'hydratation, liquide/solide = 0,5	11,7	
	CEM I 20% - FS 32,5% - Laitier 47,5%	360 jours d'hydratation, liquide/solide = 0,5	11,7	
	CEM I 33% - Laitier 13,5 % - CV 13,5% - FS 40%	360 jours d'hydratation, liquide/solide = 0,5	12,1	
Japon – JAEA, CRIEPI, NUMO	CEM I 40% - FS 20% - CV 40%	28 jours d'hydratation accélérée, liquide/solide = 40	11	Nishiuchi et al. Kobayashi et al. [WOR 07]
USA – ORNL	CEM I 40% - Laitier 30% - CV 25% - FS 5%			Dole et al. [WOR 07]
Espagne – IETcc-CSIC, ENRESA	CEM I 60% - FS 40%	90 jours d'hydratation, liquide/solide = 0,5	12,2	Garcia et al. [GAR 07]
	CEM I 35% - FS 35% - CV 30%	90 jours d'hydratation, liquide/solide = 0,5	10,9	
Suisse, NAGRA	CEM I 60% - FS 40%	360 jours d'hydratation	11,3	Fries et al. [WOR 07]
Suisse, EMPA, NAGRA	CEM III 90% – nanosilice 10% (LAC)	360 jours d'hydratation liquide/solide = 1,1	12,3	Lothenbach et al. [LOT 08a]

FS : fumée de silice, CV : cendres volantes

Tableau I - 11 : Les différents liants bas pH étudiés

Il apparaît que :

- les liants binaires comportant 40 ou 50% de fumée de silice sont les plus étudiés,
- si l'on excepte la formulation américaine et le ciment LAC, le dosage minimal en fumée de silice (20%) excède largement les teneurs habituellement utilisées en génie civil,

- les liants ternaires CEM I / fumée de silice / cendres volantes sont étudiés par la France, l'Espagne et le Japon,
- Seuls la France et les Etats-Unis étudient des systèmes comportant du laitier.

Le pH de la solution interstitielle des matériaux élaborés à partir de ces liants est inférieur à 12,5, pH d'équilibre de la portlandite, sauf dans le cas du ciment américain.

4.2 Minéralogie des liants hydratés

L'évolution minéralogique de liants bas pH binaires, ternaires ou quaternaires a été caractérisée par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique lors d'une hydratation à température ambiante (*Tableau I - 12*).

Composition du liant	Type de matériau	Phases observées	Référence
B40 60% CEM I – 40% FS	Pâte de ciment (E/L = 0.5, cure en sac scellé à 20°C)	Echéance d'un an: C-A-S-H (C/S = 1.5), portlandite (2%), ettringite, calcite, C2S, C3S, hématite	[COD 07a]
	Pâte de ciment (E/L = 0.5, cure à 98% H.R. et 21°C)	Echéance de 90 j : C-A-S-H (C/S = 0.8 – 1.2), portlandite (0.8%), ettringite, C2S, C3S, C4AF	[GAR 07]
	Pâte de ciment (E/L = 0.8)	Echéance d'un an: C-A-S-H (C/S = 0.9), ettringite, C2S, C3S, calcite	[LOT 08]
T1 37.5% CEM I – 32.5% FS – 30% CV	Pâte de ciment (E/L = 0.5, cure en sac scellé à 20°C)	Echéance d'un an : C-A-S-H (C/S = 1.2), ettringite, calcite , C2S, C3S, hematite, mullite, quartz, magnétite	[COD 07a]
T'1 35% CEM I – 35% FS – 30% CV	Pâte de ciment (E/L = 0.5, cure à 98% H.R. et 21°C)	Echéance de 90 j : C-A-S-H (C/S = 0.8 – 1.2), ettringite, C2S, C3S, C4AF	[GAR 07]
T2 37.5% CEM I – 32.5% FS – 30% laitier	Pâte de ciment (E/L = 0.5, cure en sac scellé à 20°C)	Echéance d'un an : C-A-S-H, portlandite, ettringite, hydrotalcite, calcite, C2S, C3S	[COD 07a]
T3 20% CEM I, 32.5% FS, 47.5% laitier	Pâte de ciment (E/L = 0.5, cure en sac scellé à 20°C)	Echéance d'un an: C-A-S-H (C/S = 1.0, Al/Si = 0.07), ettringite, hydrotalcite, calcite, C2S, C3S	[COD 07a]
Q 60% CEM V (comprenant 55% de clinker, 22% de laitier et 22% de CV)	Pâte de ciment (E/L = 0.5, cure en sac scellé à 20°C)	Echéance d'un an : C-A-S-H, ettringite, hydrotalcite, calcite, C2S, C3S, quartz	[COD 07a]

Tableau I - 12 : Minéralogie des liants bas pH hydratés

Les pâtes de liant bas pH sont principalement constituées d'hydrosilicates de calcium fortement enrichis en silice et incorporant de faibles quantités d'aluminium. Elles contiennent également de l'ettringite ; des phases anhydres résiduelles sont toujours observées aux échéances de 1 ou 2 ans. Les liants contenant initialement du laitier riche en magnésium produisent une phase de type hydrotalcite en s'hydratant. Les pâtes élaborées à partir des liants ternaires (T1, T'1, T3) ou quaternaires (Q) sont exemptes de portlandite dès l'échéance de 90 j. Les résultats sont plus divergents concernant le liant binaire B40 : Lothenbach [LOT 08] indique la précipitation transitoire de portlandite entre les échéances 1 et 14 j (avec un maximum à 4 j), tandis que Codina [COD 07] et Garcia [GAR 07] observent toujours cette phase respectivement à 90 j et 1 an. La persistance de portlandite à long terme dans certains matériaux peut s'expliquer par une mauvaise dispersion de la fumée de silice. Codina note en effet la présence d'un nombre important d'agglomérats de fumée de silice résiduelle dans ses pâtes. Par ailleurs, lorsque le même liant est utilisé pour élaborer un béton, le cisaillement induit par les granulats lors du malaxage améliore la dispersion de la fumée de silice et la portlandite est plus rapidement consommée [COD 07].

Lothenbach a évalué la vitesse de consommation de la fumée de silice par réaction pouzzolanique dans la pâte B40 en utilisant la RMN du silicium [LOT 08] : la présence de silice amorphe (site Q4) se caractérise en effet sur les spectres par un signal pour un déplacement chimique voisin de -110 ppm. La consommation de la fumée de silice, rapide dans les deux premiers mois, devient ensuite beaucoup plus lente. La fraction de silice résiduelle dans le matériau étudié est de l'ordre de 40% à l'échéance d'un an.

L'évolution de l'assemblage minéralogique des pâtes de liant bas pH à long terme reste mal connue. Les tentatives de modélisation thermodynamique se heurtent à deux difficultés : la gestion de l'aluminium (précipitation de strätlingite et/ou insertion dans les C-S-H), le manque de données sur la sorption des alcalins (en particulier du potassium) et l'insertion de l'aluminium dans les C-A-S-H. Lothenbach souligne par ailleurs que si l'on suppose la consommation de toute la fumée de silice introduite dans les liants bas pH, l'ettringite formée initialement pourrait être déstabilisée en thaumasite.

4.3 Solution interstitielle des pâtes de liant bas pH

La solution interstitielle de pâtes de liant bas pH a été extraite sous forte pression puis analysée. La *Figure I - 20* présente les pH mesurés par Codina pour différentes formulations de liants [COD 07].

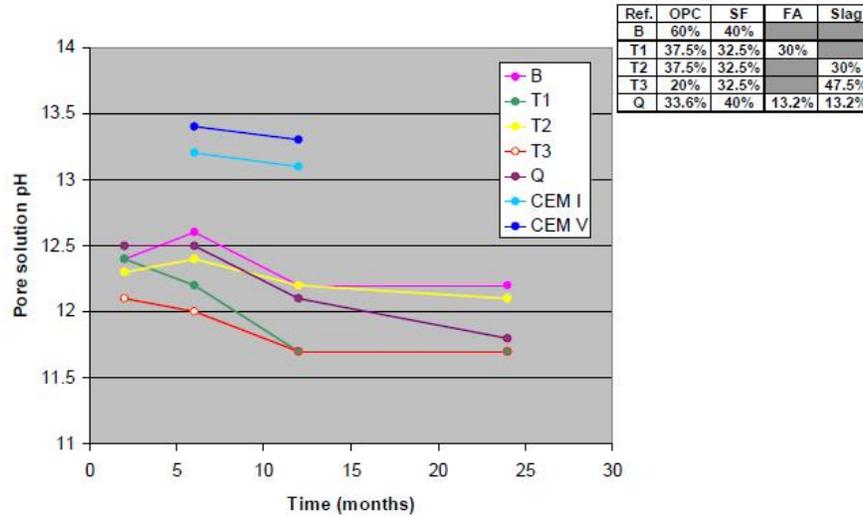


Figure I - 20 : pH de la solution interstitielle des pâtes de liants bas pH [COD07]

Les matériaux bas pH possèdent un pH de solution interstitielle réduit d’au moins une unité par rapport aux témoins à base de CEM I ou CEM V et qui évolue peu au-delà de l’échéance d’un an. Il est à noter que les valeurs mesurées restent relativement élevées en raison de la mauvaise dispersion de la fumée de silice dans les échantillons étudiés. Avec des matériaux moins inhomogènes, Lothenbach et Garcia rapportent des valeurs inférieures (11,3 pour la pâte B40 [LOT 08], 10,9 pour la pâte T’1 [GAR 07]).

La solution interstitielle des pâtes de liant bas pH est caractérisée par des concentrations en alcalins très inférieures à celles des témoins (Tableau I - 13). Néanmoins, la fraction de sodium relâchée reste toujours supérieure à celle du potassium.

	2 mois				6 mois				12 mois			
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
CEM I					77,9	71,8	0,2	0,8	92,9	77,1	0,02	1,1
CEM V					47,1	172,0	0,5	2,4	72,5	241,5	0,03	3,9
B	4,7	3,3	8,9	0,4	3,1	3,2	9,5	0,2	3,1	2,7	5,4	0,3
T1	2,0	1,1	11,0	< LD	3,8	1,4	3,8	0,2	4,5	1,9	1,6	1,4
T2	3,6	1,4	7,3	< LD	3,0	1,7	8,4	0,1	3,0	1,0	5,8	0,2
T3	3,5	1,3	4,5	0,2	2,9	1,5	4,7	0,6	2,9	1,1	4,2	0,9
Q	8,7	15,9	1,5	< LD	7,5	11,5	3,9	0,1	7,3	9,3	0,1	0,3

< LD : inférieur à la limite de détection de l’appareil

Tableau I - 13 : [Na⁺], [K⁺], [Ca²⁺] et [SO₄²⁻] (mmol/L) dans les solutions extraites par compression [COD 07a]

Malgré des teneurs initiales en alcalins comparables ou supérieures à celles des témoins de CEM I et CEM V, les liants bas pH relâchent de 3 à 30 fois moins de sodium et de

potassium lorsqu'ils sont lixivies par de l'eau pure (rapport volume d'eau / masse de liant = 9 mL/g) (Figure I - 21).

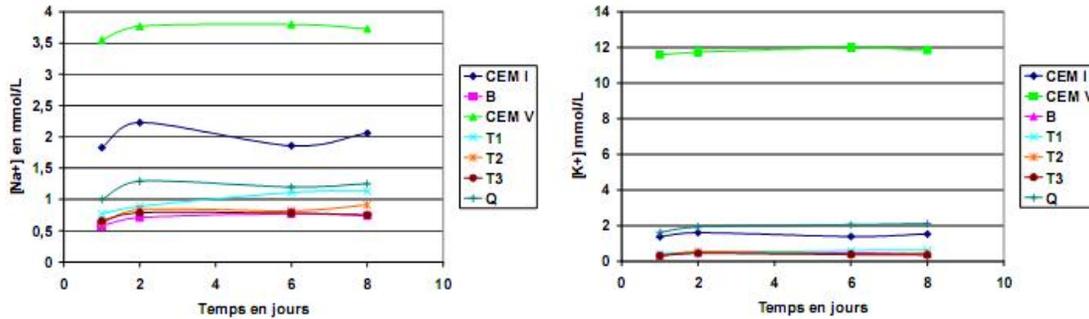


Figure I - 21 : Concentrations en alcalins dans la solution lixiviante en fonction du temps de contact entre la poudre et l'eau [COD 07a]

Après 8 jours de lixiviation des poudres dans l'eau pure, une grande partie des alcalins (42 à 74 %) présents dans les témoins de CEM I et CEM V passe en solution. Cette fraction est fortement réduite pour les liants bas pH. Néanmoins, la fraction de sodium relâchée reste toujours supérieure à celle du potassium (Tableau I - 14).

	% de Na ⁺ relâché	% de K ⁺ relâché
CEM I	61	42
CEM V	74	71
B	19	10
T1	16	7
T2	21	10
T3	17	7
Q	25	18

Tableau I - 14 : Pourcentage d'alcalins relâchés en solution (par rapport aux teneurs initiales des liants) par les différents liants étudiés après 8 jours de lixiviation des poudres dans l'eau pure [COD 07a]

Notons que ces résultats vont à l'encontre de ceux de Taylor [TAY 87], Hong et Glasser [HON 02], Larbi et al. [LAR 90], pour lesquels la rétention du sodium est meilleure que celle du potassium, mais sont en accord avec les observations de Bonen et Diamond [BON 92].

L'origine de la meilleure rétention des alcalins par les pâtes de liant bas pH que par les témoins à base de CEM I ou CEM V reste à préciser. Deux hypothèses sont principalement envisagées :

- capacité de sorption accrue des C-S-H suite à leur enrichissement en silice et à la substitution partielle $\text{Si(IV)} \leftrightarrow \text{Al(III)}$,
- rétention par la fumée de silice résiduelle dont les groupements silanols sont partiellement ionisés.

Selon la littérature [MAT 07], l'hydrogrenat siliceux ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0,8}(\text{OH})_{8,8}$) et la strätlingite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ne semblent pas retenir d'alcalins. Les potentialités offertes par les autres familles d'hydrates restent inconnues.

Par ailleurs, il a été montré que les alcalins ne participent pas significativement au contrôle du pH de la solution interstitielle des pâtes de liant bas pH. Celui-ci semble gouverné par l'équilibre de dissolution des silicates de calcium hydratés. A partir de ce résultat, une méthode permettant d'estimer simplement le pH de la solution interstitielle des pâtes sans procéder à une extraction sous forte pression a été développée : le pH est mesuré sur des suspensions cimentaires préparées à partir de pâte broyée et d'eau déminéralisée (rapport volume d'eau / masse de ciment = 9 mL/g) et agitées pendant 24 heures [COD 07a].

5 Conclusion, perspectives pour la suite de ce travail

Dans leur majorité, les études de formulation de liants bas pH convergent vers des mélanges binaires ciment Portland / fumée de silice et ternaires ciment Portland / fumée de silice / cendres volantes ou laitier avec de forts taux de substitution du ciment Portland (de 30 à 70 %). Les pouzzolanes ajoutées permettent une consommation de la portlandite, phase produite par hydratation du ciment Portland qui imposerait un pH d'équilibre voisin de 12,5 minimum. En plus des phases anhydres résiduelles, les pâtes de liant bas pH sont majoritairement constituées d'hydrosilicates de calcium fortement enrichis en silice et incorporant de faibles quantités d'aluminium, auxquelles s'ajoutent de l'ettringite et une phase de type hydrotalcite si le liant contient initialement du laitier. La concentration en alcalins de leur solution interstitielle est fortement réduite par rapport à celle du CEM I ou du CEM V. Plusieurs phases pourraient jouer un rôle dans leur rétention : les C-S-H, la fumée de silice résiduelle,...

La recherche bibliographique qui a été réalisée laisse plusieurs questions sans réponses :

1. Quel est l'assemblage minéralogique stable après hydratation totale des liants bas pH ? Dans les travaux précédents, les matériaux ont été caractérisés sur une période de 2 ans, au terme de laquelle des phases anhydres résiduelles sont toujours observées.
2. Quelle est l'influence de la température sur l'hydratation des liants bas pH ? Toutes les études ont été réalisées à ce jour à température ambiante. Or, dans certaines zones d'un stockage profond, le matériau cimentaire pourrait être soumis à une température nettement supérieure (pouvant atteindre 80°C) ;
3. Quelles sont les phases réellement mises en jeu dans la rétention des alcalins par les matériaux bas pH ?
4. Quels sont les mécanismes de rétention associés ? Leur connaissance est primordiale pour juger de la capacité effective des liants bas pH à réduire le panache alcalin qui pourrait être relâché dans le stockage.
5. Les hydrosilicates de calcium des pâtes de liant bas pH possèdent deux caractéristiques favorables à la rétention des alcalins : leur enrichissement en silicium, et la substitution isomorphe de certains ions Si(IV) par des ions Al(III) dans les sites tétraédriques. Quelles sont leurs influences respectives sur la capacité de sorption de ces hydrates ?

Pour répondre à ces questions, nous avons adopté une démarche en trois étapes dans ce travail de thèse.

1. Caractérisation de pâtes de liant bas pH présentant une hydratation avancée dans l'objectif d'acquérir des données de référence sur systèmes réels ayant atteint une stabilité chimique. Les analyses portent sur l'assemblage minéralogique, la stœchiométrie des hydrates formés et la composition de la solution en équilibre avec le solide à 3 températures (20°C, 50°C et 80°C).
2. Simulation du comportement des pâtes de liant bas pH à l'équilibre à l'aide de systèmes modèles. Les essais sont menés à 20°C, 50°C et 80°C sur suspensions diluées et les hydrates sont précipités à partir de mélanges adéquats de chaux, silice, aluminates, alcalins et sulfates. Une étude paramétrique permet de quantifier les interactions entre les hydrates et les alcalins.
3. Comparaison des systèmes réels et des systèmes modèles, en particulier au travers d'essais d'hydratation accélérée des liants bas pH, et tentative de description des

résultats obtenus à l'aide d'un modèle de type Monte Carlo prenant en compte les interactions électrostatiques dans les systèmes étudiés.

La *Figure I - 22* récapitule l'approche mise en œuvre.

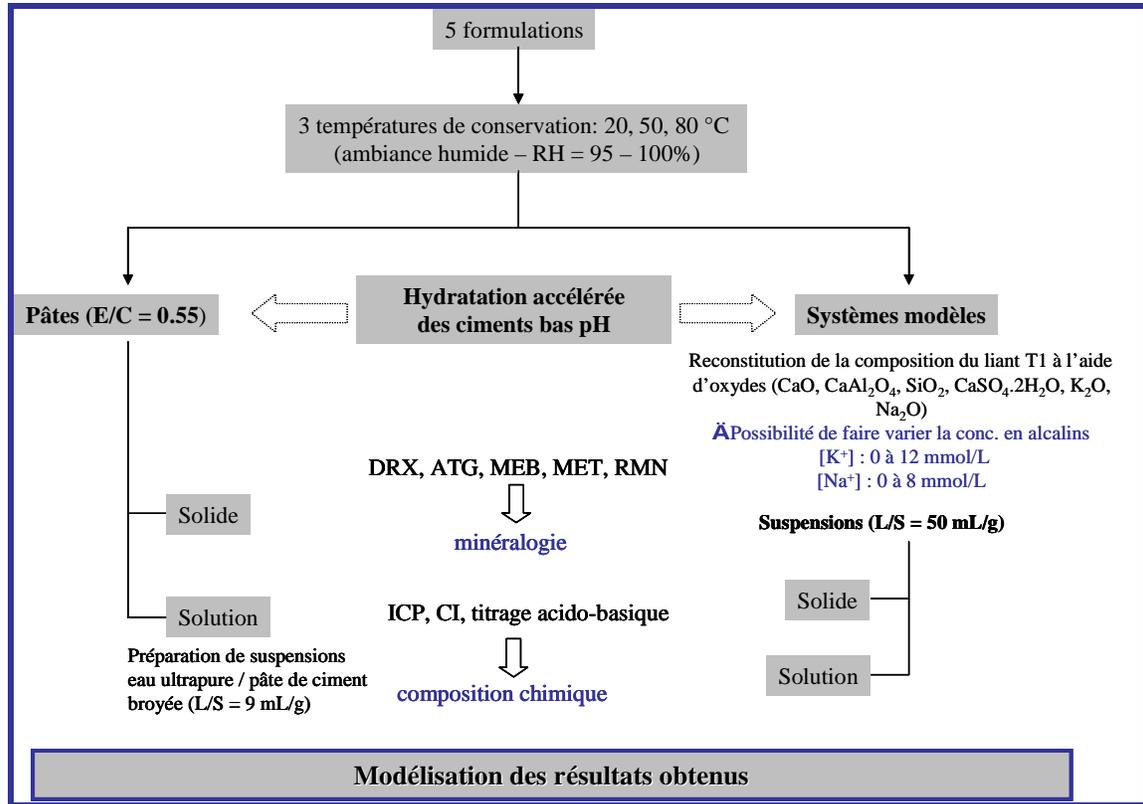


Figure I - 22 : Récapitulatif de l'approche expérimentale mise en œuvre

CHAPITRE II

**Etude de l'influence de la température
sur l'hydratation de liants bas pH**

Toutes les études d'hydratation de liants bas pH réalisées à ce jour ont été menées à température ambiante [COD 07a]. La question de l'évolution des liants bas pH à une température supérieure (50 ou 80°C), qui pourrait être rencontrée dans certaines zones du stockage (par exemple au niveau du scellement des alvéoles de stockage des déchets de haute activité - *Figure II - 1*), est abordée dans ce chapitre.

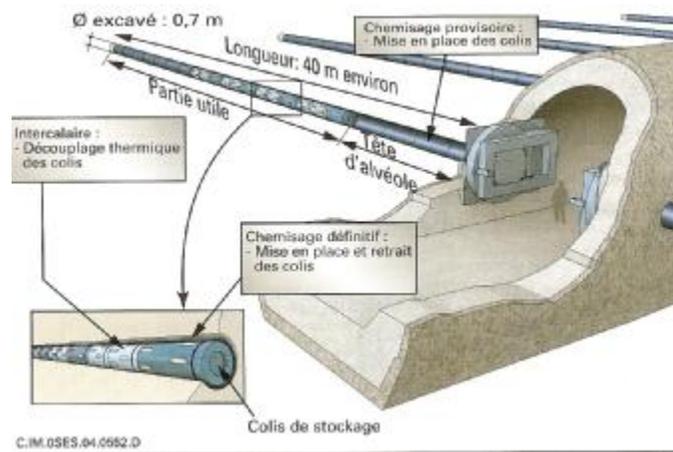


Figure II - 1 : Concept ANDRA d'une alvéole de stockage de déchets C en configuration d'exploitation [AND 05]

Lorsque la fermeture de l'alvéole est décidée, le tronçon de chemisage occupant la tête de l'alvéole peut être retiré et la tête accueille alors le scellement de l'alvéole qui est constitué de trois éléments : un bouchon de protection radiologique en acier, un bouchon d'argile gonflante de très faible perméabilité et un bouchon d'appui en béton. La température au niveau du massif en béton est susceptible d'atteindre 80°C.

1 Méthodologie et méthodes expérimentales

1.1 Choix des matières premières

Le *Tableau II - 2* présente la composition chimique et les propriétés des différentes matières premières utilisées pour la formulation des liants bas pH.

- Le ciment Portland est un CEM I 52,5 PM ES CP2 de l'usine Lafarge du Teil, sélectionné pour sa faible teneur en alcalins. Il est riche en silicate tricalcique et pauvre en aluminates (*Tableau II - 1*).

Phase	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse
Teneur (% massique)	73,6	10,4	4,0	5,6	≈ 3

Tableau II - 1 : Composition minéralogique du ciment Portland estimée à l’aide de la formule de Bogue

- La fumée de silice densifiée Condensil S95 DM est composée à plus de 96% de silice amorphe. Le choix d’une forme densifiée mécaniquement résulte d’un compromis entre des exigences de réactivité et de mise en œuvre. Une fumée de silice non densifiée présenterait une plus grande réactivité du fait de sa grande surface spécifique, mais sa manipulation serait difficile. Une fumée de silice densifiée pneumatiquement ne poserait pas de problème de mise en œuvre, mais serait moins réactive car ses agglomérats sont plus difficilement dispersables que ceux de la fumée de silice densifiée mécaniquement. Une étude menée en 2008 [MAU 08] a montré que la fumée de silice Condensil présente des agglomérats de taille réduite par rapport à la fumée de silice Chryso utilisée antérieurement pour les formulations de liants bas pH au CEA (diamètre médian de 64 µm au lieu de 242 µm) et qu’elle est donc plus réactive.
- Les cendres volantes alumino-siliceuses (classe V selon la norme EN 197-1) et le laitier broyé de haut fourneau sont fournis par CALCIA (usine de Ranville).

		CEM I	Fumée de silice	Cendres volantes	Laitier
Composition chimique (% massique)	CaO	66,90	0,50	5,10	42,70
	SiO ₂	22,00	96,30	51,50	36,00
	Al ₂ O ₃	3,30	<0,20	25,20	11,60
	Fe ₂ O ₃	2,74	0,10	5,80	0,61
	MgO	0,60	<0,20	1,80	7,2
	MnO	<0,02	0,02	0,06	0,16
	Na ₂ O	<0,20	<0,20	0,40	<0,20
	K ₂ O	<0,05	0,34	1,33	0,22
	Na ₂ O + K ₂ O	<0,25	0,34<<0,54	1,73	0,22<<0,42
	TiO ₂	0,18	<0,05	1,31	0,51
	P ₂ O ₅	0,24	0,09	0,98	<0,05
	Sulfures	<0,10	<0,10	<0,10	0,90
	Sulfates	2,40	0,24	0,66	<0,20
	Perte au feu (1000°C)	2,02	2,21	4,78	<0,10
Granulométrie (µm) *	d ₁₀ = 3,2 d ₅₀ = 16,6 d ₉₀ = 49,5	d ₁₀ = 5,0 d ₅₀ = 18,0 d ₉₀ = 46,1	d ₁₀ = 3,0 d ₅₀ = 24,2 d ₉₀ = 136,1	d ₁₀ = 3,3 d ₅₀ = 17,0 d ₉₀ = 43,5	
Surface spécifique** (m ² /g)	1,3	23,0	2,2	1,9	
Phases observées par diffraction des rayons X ***	C ₃ S (+++) C ₂ S (+++) Brownmillerite (+) C ₃ A (+) Gypse (+) Anhydrite (+) Calcite (+)	Cristobalite (+++) Quartz (++) Maghemite (++) Silicon (+) Silicon oxide (+)	Quartz (+++) Mullite (++) CaO (+) Maghemite (+)	-	

* Distribution granulaire déterminée par granulométrie laser (poudre dispersée dans l'éthanol absolu)

** Surface spécifique mesurée par BET à l'azote

*** Intensité du pic principal de diffraction : + + + forte, + + moyenne, + faible ; diffractogrammes des matières premières sont présentés en annexe 2

Tableau II - 2 : Caractéristiques des constituants des liants

1.2 Choix des formulations de liant bas pH

Cinq liants obtenus par mélange de ciment Portland, laitier et pouzzolanes (fumée de silice FS, cendres volantes CV) ont été sélectionnés sur la base d'un travail antérieur sur la formulation de liants bas pH [COD 07a] (Tableau II - 3).

Référence du liant	CEM I	Fumée de silice (FS)	Cendres volantes (CV)	Laitier
B30	70%	30%	0%	0%
B40	60%	40%	0%	0%
T1	37,5%	32,5%	30%	0%
T’2	37,5%	31%	0%	31,5%
T3	20%	32,5%	0%	47,5%

Tableau II - 3 : Composition des liants bas pH

- Les liants ternaires T1 et T3 à base de CEM I, fumée de silice et cendres volantes ou laitier se sont révélés comme les plus prometteurs dans les études précédentes [COD 07a].
- Le liant binaire B40 a l’avantage d’une composition plus simple. Les résultats décevants, auxquels il a conduit antérieurement, sont principalement liés à une mauvaise dispersion de la fumée de silice dans la pâte, qui n’a que partiellement réagi. Il importe donc d’étudier l’évolution chimique de ce liant lors de l’hydratation avec des conditions de dispersion de la fumée de silice mieux maîtrisées.
- Si la réactivité de la fumée de silice est accrue par une meilleure dispersion, il est envisageable de réduire son dosage dans le liant, ce qui aurait plusieurs avantages : diminution du coût des matériaux bas pH, amélioration de l’ouvrabilité après malaxage, limitation du retrait. Une formulation binaire ne comportant que 30% de fumée de silice (B30) a donc été testée. Selon Huang et Feldman [HUA 85a, HUA 85b], la teneur en portlandite est nulle dès l’échéance de 14 jours dans les pâtes dont le liant comporte 30% de fumée de silice.
- La formulation ternaire T’2 est proche de la formulation T2 (37,5% CEM I, 32,5% FS, 30% laitier) étudiée dans le cadre de la thèse de M. Codina [COD 07a]. Elle permet d’évaluer l’influence :
 - des cendres volantes et du laitier par comparaison avec le liant T1,
 - du rapport Al/Si à rapport Ca/Si constant par comparaison avec le liant B40 (*Tableau II - 4*).

Formulation		CEM I	B30	B40	T1	T’2	T3
Rapport molaire	Ca/Si	3,258	1,137	0,836	0,522	0,838	0,686
	Al/Si	0,176	0,062	0,046	0,190	0,118	0,138
	Mg/Si	0,041	0,016	0,013	0,022	0,077	0,102

Tableau II - 4 : Rapports Ca/Si, Al/Si et Mg/Si des différentes formulations étudiées

- Les liants bas pH sont systématiquement comparés à un témoin constitué de CEM I.

1.3 Protocoles d’élaboration et de conservation des matériaux

Dans la mesure où les granulats sont choisis pour être non réactifs, l’évolution chimique d’un béton bas pH devrait être gouvernée par celle de sa pâte. L’étude de l’hydratation des liants bas pH a donc été conduite sur pâte afin de faciliter l’analyse. L’utilisation d’une fumée de silice de plus grande surface spécifique (23 m²/g, contre 19,5 m²/g pour la fumée de silice Chryso étudiée antérieurement [COD 07a]) induit une forte augmentation de la viscosité des pâtes de ciment après malaxage. Dans le but de conserver une ouvrabilité acceptable, l’augmentation du rapport E/L (masse d’eau / masse de liant) des pâtes de 0,5 à 0,55 a été préférée à l’utilisation d’un plastifiant pour ne pas introduire d’espèces nouvelles dans les matériaux.

Les travaux précédents se sont heurtés à une difficulté : la mauvaise dispersion des agglomérats de fumée de silice au sein des pâtes [COD 07a]. Les solutions proposées en 2008 [MAU 08] pour améliorer cette dispersion ont été adoptées dans cette étude :

- comme évoqué précédemment, utilisation d’une fumée de silice densifiée avec des agglomérats de taille réduite,
- cobroyage des constituants du liant dans un broyeur planétaire avant malaxage (Tableau II - 5).

1	Pour chaque formulation, pré-mélange d’environ 2 kg de matière au Turbula pendant 20 minutes
2	Broyage pendant 30 minutes à la vitesse de 250 tours / min dans un broyeur planétaire Retsch PM400 (pour un bol de broyage de 250 mL : 150 g de matière, 80 g d’éthanol, 50 billes en acier inoxydable de diamètre 10 mm)
3	A la sortie du broyeur, séchage de la matière à l’étuve à 80°C pour faire évaporer l’éthanol
4	Re-broyage manuel de la matière agglomérée après séchage et tamisage à 100 µm (dispersion facile des agglomérats résiduels en solution).

Tableau II - 5 : Protocole de co-broyage des réactifs

La *Figure II - 2* montre à titre d'exemple l'influence du cobroyage sur la granulométrie des constituants du liant B40.

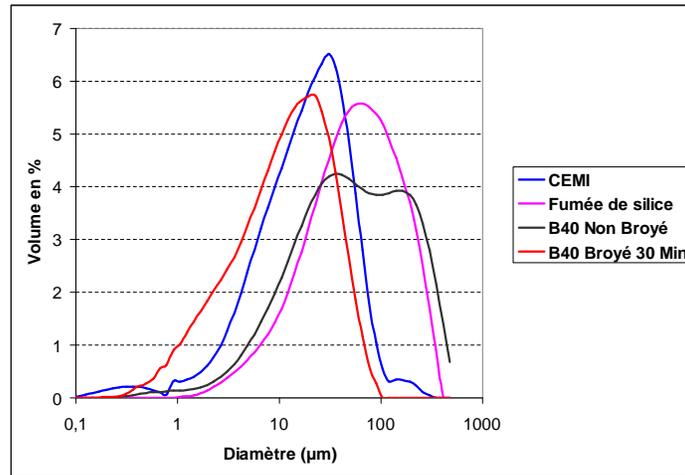


Figure II - 2 : Influence du co-broyage sur la granulométrie des réactifs – exemple du liant B40

Les pâtes de liant sont gâchées avec un malaxeur à mortier normalisé EN 196-1 selon la séquence suivante :

- introduction de l'eau dans le bol du malaxeur,
- ajout des charges sèches sous agitation à vitesse lente,
- malaxage à vitesse lente pendant 3 minutes, puis à vitesse rapide pendant 3 minutes.

Le rapport E/L, de 0,55 pour les formulations à base de liants bas pH, est réduit à 0,35 pour le témoin sans ajouts (CEM I) afin d'éviter le ressuage de la pâte.

Pour chaque formulation, 24 échantillons sont préparés. Ils sont conservés dans des pots en polypropylène de 50 mL hermétiquement fermés. Trois lots de 8 échantillons sont constitués pour des cures en conditions différentes :

- lot 1 : conservation en enceinte climatique à 20°C et 95% d'humidité relative,
- lot 2 : conservation à l'étuve à 50°C,
- lot 3 : conservation à l'étuve à 80°C.

Les pots sont placés dans des boîtes contenant de l'eau pour éviter la dessiccation pendant la cure, et soumis à des températures d'étude dès la fin du gâchage.

1.4 Caractérisation des matériaux

Pour chaque formulation, des échantillons ont été caractérisés aux échéances de 3, 6 et 12 mois après réalisation d'un arrêt d'hydratation. Le protocole adopté pour la première échéance comprend trois étapes :

- trempe des matériaux dans l'azote liquide à la sortie de l'étuve de façon à figer la minéralogie formée à une température supérieure à l'ambiante,
- réduction des échantillons en fragments centimétriques, puis nouvelle trempe dans l'azote liquide,
- sublimation de la glace dans un lyophilisateur jusqu'à l'obtention d'une masse constante, ce qui peut prendre jusqu'à deux semaines selon les échantillons.

Ce protocole présente cependant un inconvénient majeur, révélé lors de l'analyse de la minéralogie des pâtes par diffraction des rayons X : la lyophilisation conduit à une déshydratation de l'ettringite ([BER 09, ZHO 01, PAU 89]) et à une extinction de son signal par diffraction des rayons X (*Figure II - 3*).

La 2^{ème} étape et la 3^{ème} étape de la méthode d'arrêt d'hydratation ont donc été modifiées pour les pâtes âgées de 6 et 12 mois : après trempe, les échantillons sont broyés en fragments très fins puis rincés 5 fois à l'isopropanol. Ce dernier est éliminé par séchage des échantillons à température ambiante dans une enceinte dont l'hygrométrie est fixée à 23% par une solution saturée d'acétate de potassium. Cette valeur a été choisie à la fois pour éviter une reprise en eau des échantillons et pour limiter la perte d'eau de l'ettringite.

La minéralogie des pâtes de ciment a été caractérisée par diffraction des rayons X, microscopies électroniques à balayage et en transmission, analyse thermogravimétrique. Les méthodes utilisées sont récapitulées dans le *Tableau II - 6*.

Technique	Etat de l'échantillon	Conditions d'analyse
Diffraction des rayons X	Pâte broyée après arrêt d'hydratation à une granulométrie inférieure à 80 µm	Appareil : Siemens D8 avec anode en cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ générée à 40 mA et 40 kV) Balayage de 5 à 60° par pas de 0.017° en 2 θ Temps de mesure de 48,90 s pour chaque point Analyse des diffractogrammes à l'aide du logiciel EVA (© 2005 Bruker AXS)
Analyse thermogravimétrique		Appareil : NETZSCH STA 409 PC Palier de 5 min à 30°C, montée en température de 10°C/min jusqu'à 1000°C, puis palier de 5 min à 1000°C Creuset de référence : 50 mg d'alumine Creuset échantillon : 48 à 52 mg de pâte de ciment broyée
Microscopie électronique à balayage	Section polie	Appareil : Philips XL30 + détecteur EDS PGT Conditions d'analyse : 15 kV, 13 µA, WD = 11,5 mm Détermination des rapports Ca/Si et Al/Si par analyse EDS – Statistique sur 80 points de mesure – Etalonnage sur alumine et wollastonite
Microscopie électronique en transmission	Pâte broyée très finement (granulométrie inférieure à 80 µm) après arrêt d'hydratation	Appareil : JEOL JEM 2100 200 kV + détecteur EDS JEOL JED 2300T Détermination des rapports Ca/Si et Al/Si par analyse EDS – taille de sonde : 10 nm défocalisée sur l'ensemble de la particule ou de la zone analysée

Tableau II - 6 : Méthodes de caractérisation de la phase solide des échantillons

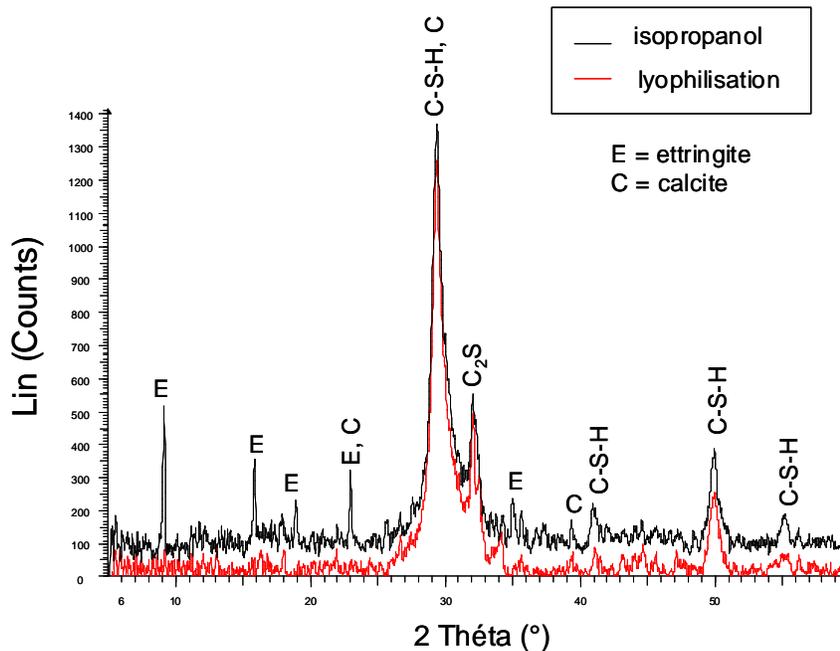


Figure II - 3 : Influence du protocole d'arrêt d'hydratation sur la minéralogie d'une pâte de ciment B40 après 3 mois de cure à 20°C

Le pH de la solution interstitielle des matériaux bas pH a été évalué par la méthode de la suspension qui présente l’avantage d’une grande simplicité de mise en œuvre par rapport à la technique de l’extraction de solution interstitielle sous forte pression. Une suspension cimentaire est préparée à partir d’eau ultrapure et de pâte de ciment broyée à une granulométrie inférieure à 80 µm. Son pH est mesuré après 24 h d’agitation sous atmosphère inerte (Tableau II - 7). Il a été montré que, dans le cas des matériaux bas pH, la chimie de la solution interstitielle est contrôlée par l’équilibre de dissolution des C-S-H [COD 07a]. La dilution réalisée lors de la préparation de la suspension reste insuffisante pour désaturer la solution par rapport à cette phase et le pH mesuré est représentatif de celui de la solution interstitielle. En revanche, dans le cas d’une pâte de ciment Portland, les alcalins présents en concentration élevée dans la solution interstitielle participent au contrôle du pH et la dilution induite par la préparation de la suspension conduit à une baisse du pH mesuré.

1	Préparation d’eau ultrapure désaérée par ébullition pendant une heure puis refroidissement sous flux d’azote
2	Dans une boîte à gants sous atmosphère d’azote, ajout de 5 g de pâte de ciment broyée à une granulométrie inférieure à 80 µm à 45 mL d’eau ultrapure désaérée et fermeture des réacteurs en polypropylène
3	Agitation pendant 24 h de la suspension à la température de stockage des échantillons : <ul style="list-style-type: none"> - échantillons à 20°C placés dans un agitateur rotatif dans une salle thermostatée à 20±1 °C, - échantillons 50°C placés dans un bain thermostaté équipé d’une agitation en va-et-vient - échantillons à 80°C placés dans un bain thermostaté équipé d’agitateurs magnétiques immergibles
4	A l’échéance de 24 h, mesure du pH de la suspension à la température de stockage des échantillons avec une électrode de pH préalablement étalonnée à la même température Tampons utilisés : Borate (T = 20°C : pH = 9,23, T = 50°C : pH = 9,01, T = 80°C : pH = 8,88) Ca(OH) ₂ (T = 20°C : pH = 12,63, T = 50°C : pH = 11,71, T = 80°C : 10,99) Vérification de l’étalonnage avec un tampon carbonate (T = 20°C: pH = 10,06, T = 50°C: pH = 9,83, T = 80°C: pH = 9,73)
5	Filtration de la suspension à sa température d’étude et acidification du filtrat pour analyse ultérieure par ICP (ajout de 200 µL d’acide nitrique à 34% pour environ 10 mL de filtrat – acide ajouté dans la fiole à vide avant filtration)

Tableau II - 7 : Protocole d’évaluation du pH de la solution interstitielle des matériaux bas pH

2 Résultats et discussion

2.1 Comparaison des liants bas pH lors d’une hydratation à 20°C

2.1.1 Etat de dispersion de la fumée de silice dans les pâtes de liant bas pH

La dispersion de la fumée de silice, dont la teneur est inhabituellement élevée dans les liants bas pH, constitue la principale difficulté lors de l’élaboration des matériaux. Afin d’évaluer la qualité de cette dispersion, des surfaces polies ont été préparées à partir des différents échantillons âgés de 6 mois, puis observées au microscope électronique à balayage. Des cartographies du silicium ont été réalisées à partir des analyses EDS afin de mettre en évidence les amas de fumée de silice dans la pâte. La *Figure II - 4* présente les résultats obtenus pour les pâtes B40, T1 et T3 conservées à 20°C.

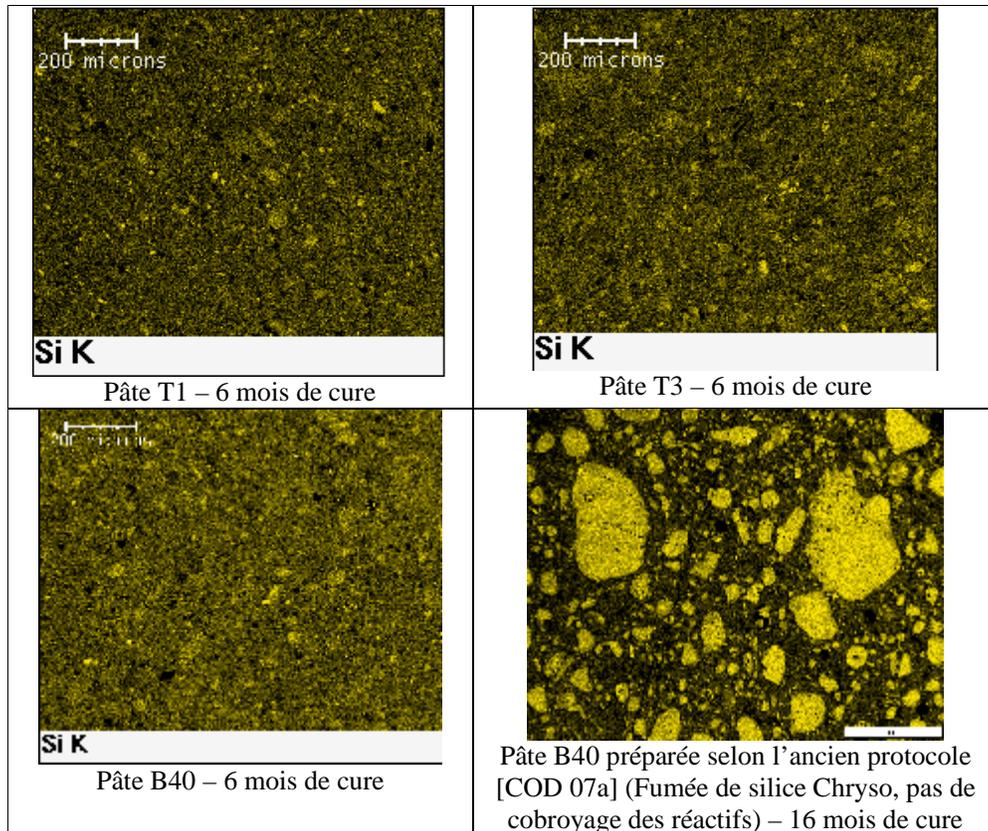


Figure II - 4 : Cartographies du silicium effectuées sur des surfaces polies de pâtes de ciment (conservation à 20 ± 1 °C et 95 ± 5 % d’humidité relative)

La comparaison visuelle des différents clichés confirme de façon immédiate que le protocole d'élaboration adopté dans ce travail améliore considérablement la dispersion de la fumée de silice par rapport aux résultats antérieurs.

L'observation des matériaux à plus fort grandissement révèle cependant la persistance d'amas n'ayant pas ou partiellement réagi (*Figure II - 5, Figure II - 7*).

Sur les figures *II-4* et *II-5*, on peut également observer respectivement des cendres volantes et du laitier qui n'ont pas réagi.

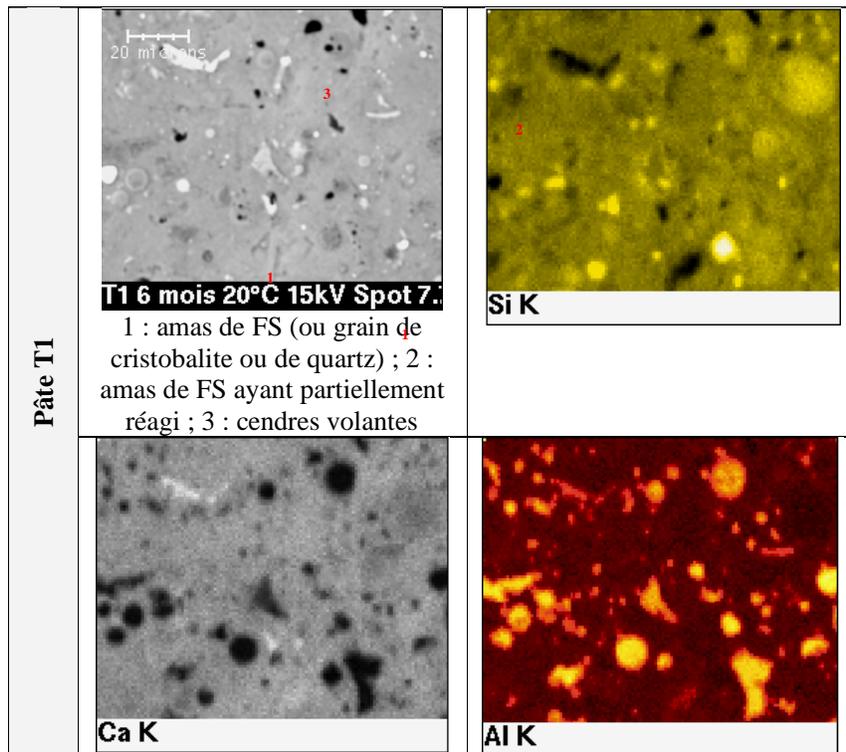


Figure II - 5 : Cartographies élémentaires de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C

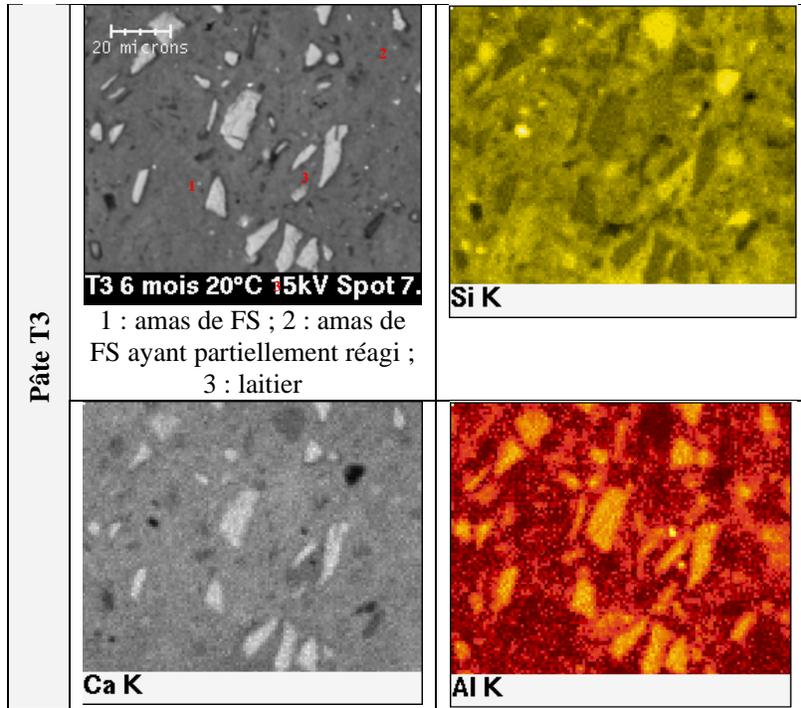


Figure II - 6 : Cartographies élémentaires de la pâte T3 après 6 mois de cure à 20°C

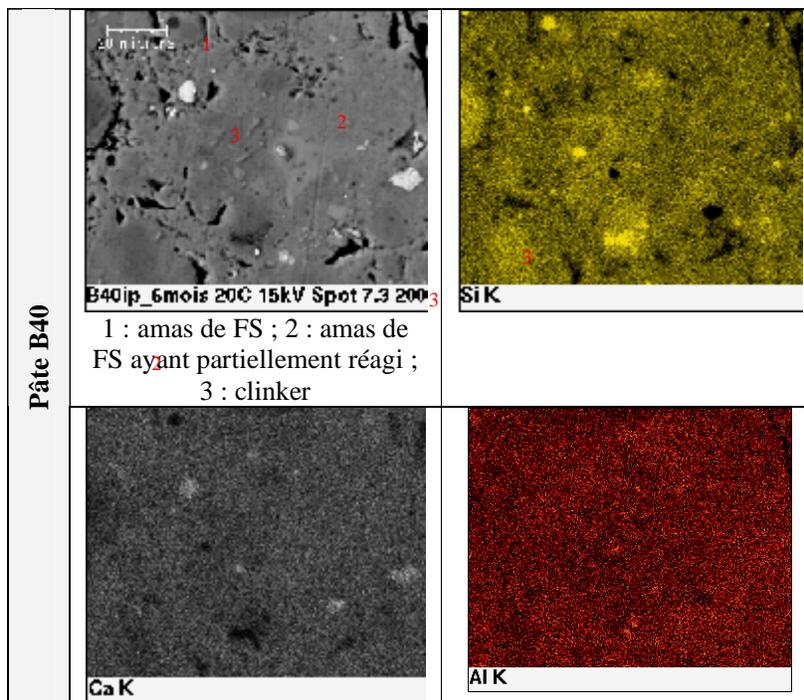


Figure II - 7 : Cartographies élémentaires de la pâte B40 après 6 mois de cure à 20°C

2.1.2 Influence de la composition du liant sur la minéralogie des pâtes de ciment

La minéralogie des pâtes de ciment a été caractérisée par diffraction des rayons X après 3 mois de cure à 20°C (Figure II - 8).

- Toutes les pâtes contiennent des C-S-H.
- L'hydratation du clinker n'est pas totale : la présence de C₂S est observée à l'échéance de 3 mois.
- De la portlandite est détectée dans certains matériaux : le témoin, mais aussi les pâtes les moins dosées en fumée de silice B30 et T'2. En revanche, les pâtes B40, T1 et T3 en sont exemptes. La comparaison des pâtes T1 et T'2 confirme que le remplacement d'un composé pouzzolanique, les cendres volantes, par un composé hydraulique latent, le laitier, n'est pas favorable à la consommation de la portlandite. Les liants contenant du laitier riche en magnésium (T'2 et T3) pourraient former par hydratation une phase de type hydrotalcite.

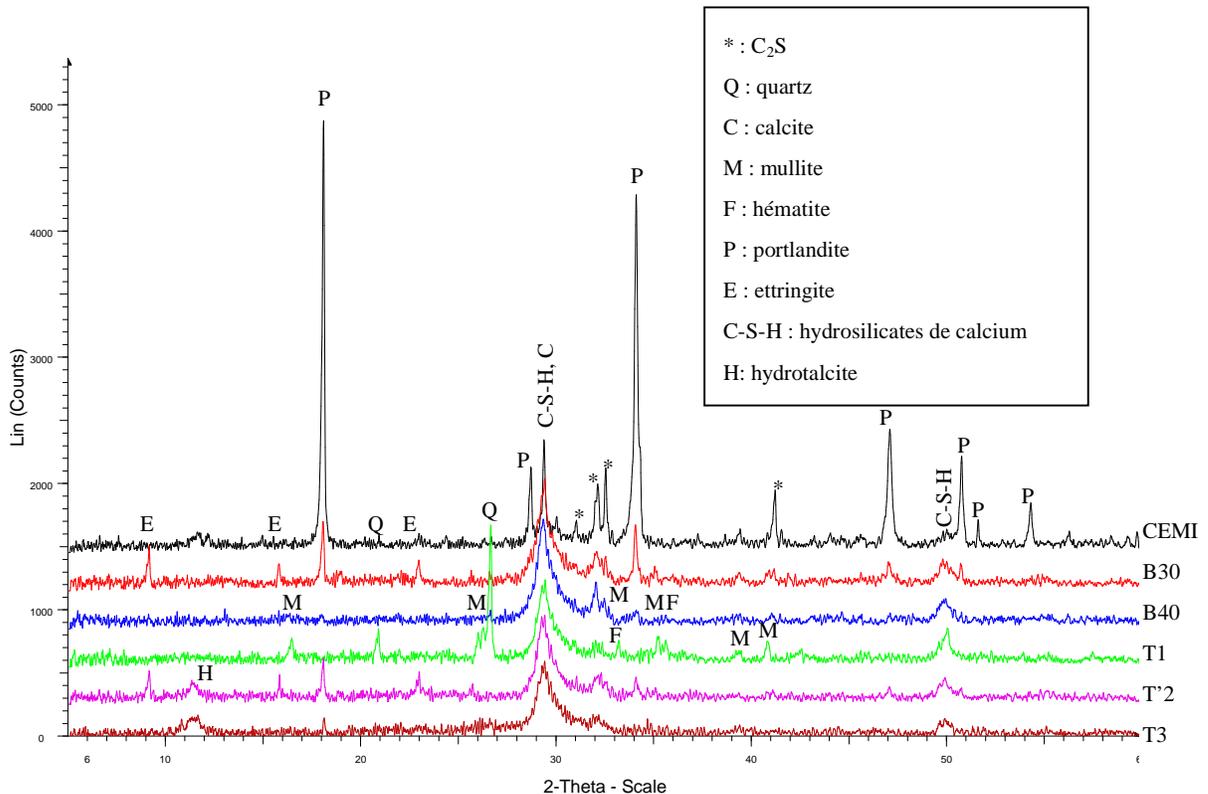


Figure II - 8 : Diffractogrammes des pâtes de ciment après 3 mois de cure à 20°C

- Les minéraux cristallisés peu ou non réactifs associés à la fumée de silice (quartz) et aux cendres volantes (mullite, quartz, hémate) sont logiquement identifiés dans les échantillons.
- L'absence de l'ettringite dans les échantillons CEMI, B40, T1 et T3 doit être considérée comme un artefact expérimental lié au mode de séchage adopté (lyophilisation). Les études antérieures ont en effet montré que l'ettringite précipite dans les matériaux conservés à 20°C [COD 07a].

2.1.3 Influence de la durée de cure sur la minéralogie des pâtes de ciment

Les diffractogrammes des pâtes de ciment enregistrés après 3, 6 mois et 12 mois de cure à 20°C sont rassemblés sur les *figures de II – 9 à II – 14*.

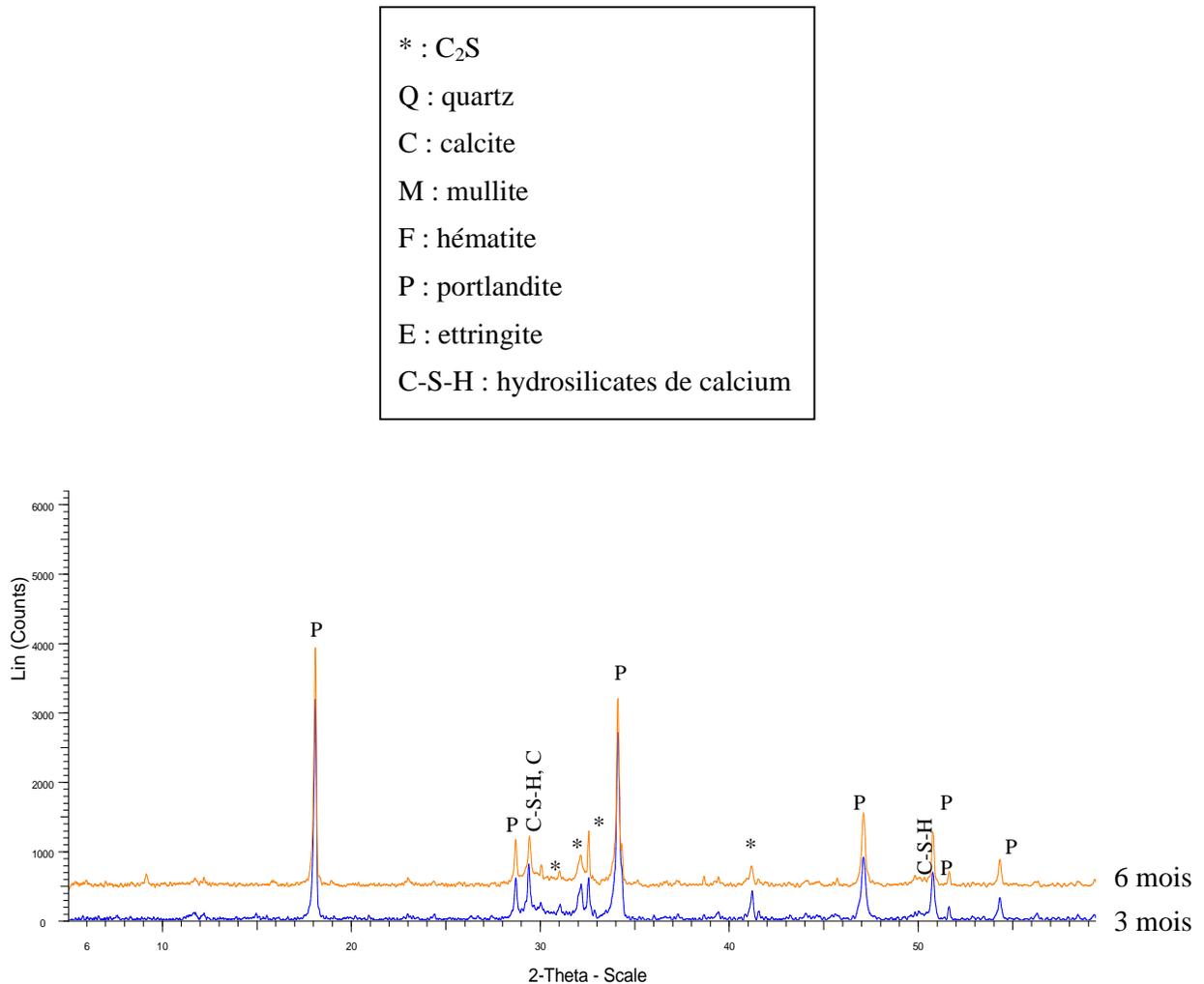


Figure II - 9 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CEM I après 3 et 6 mois de cure à 20°C

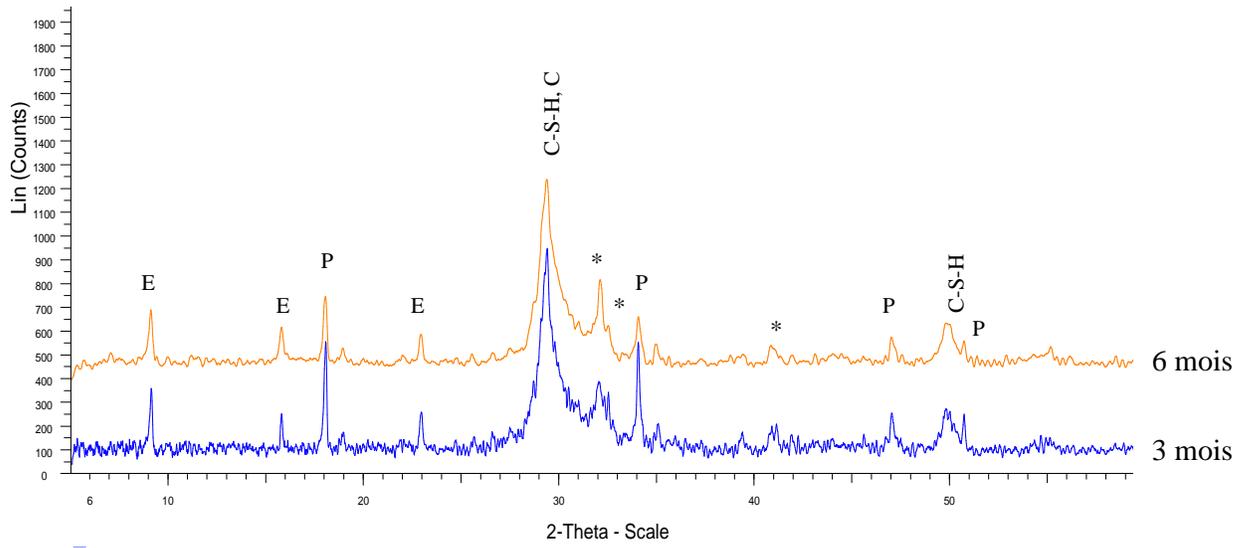


Figure II - 10 : Diffractogrammes de la pâte de ciment B30 après 3 et 6 mois de cure à 20°C

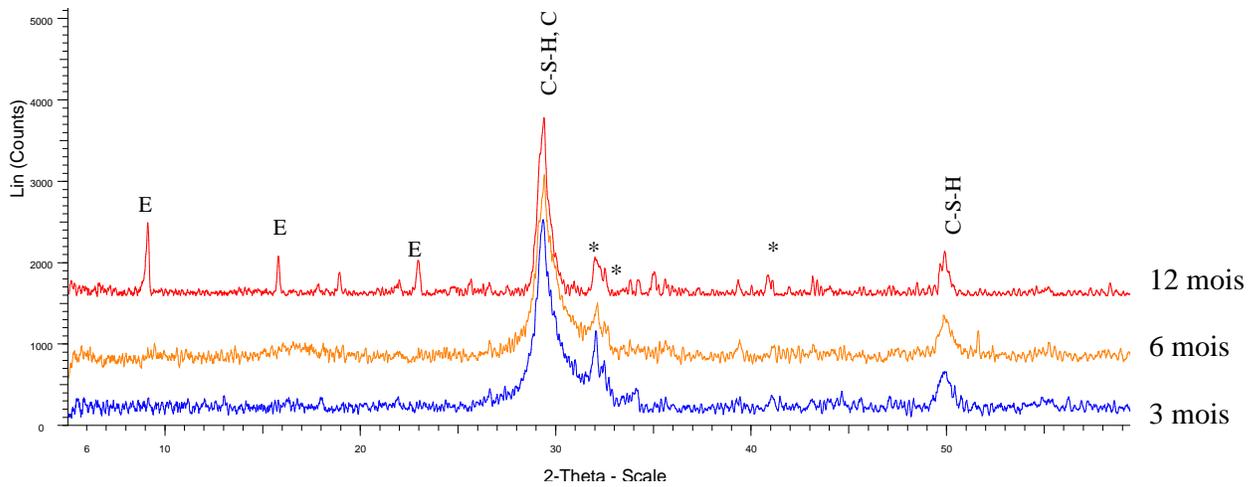


Figure II - 11 : Diffractogrammes de la pâte de ciment B40 après 3, 6 et 12 mois de cure à 20°C

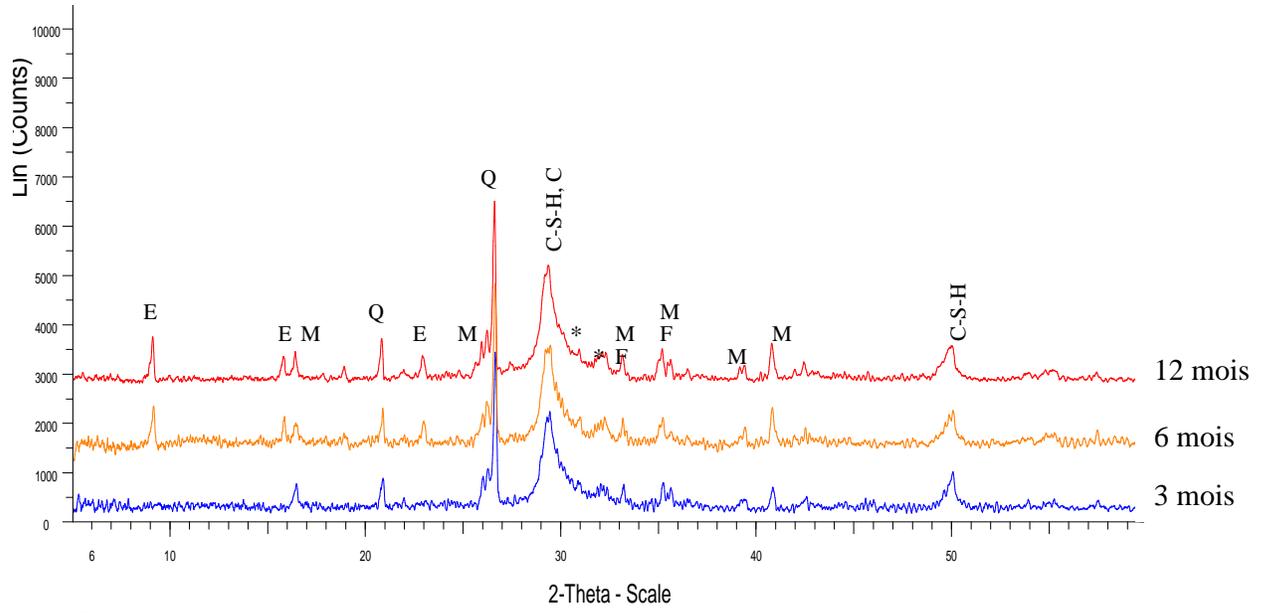


Figure II - 12 : Diffractogrammes de la pâte de ciment T1 après 3, 6 et 12 mois de cure à 20°C

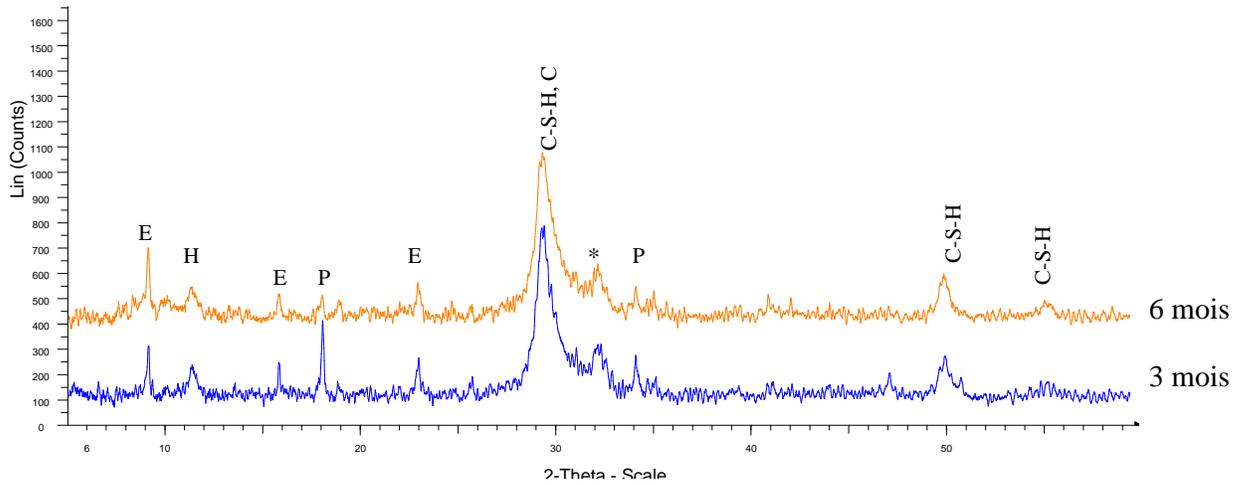


Figure II - 13 : Diffractogrammes de la pâte de ciment T'2 après 3 et 6 mois de cure à 20°C

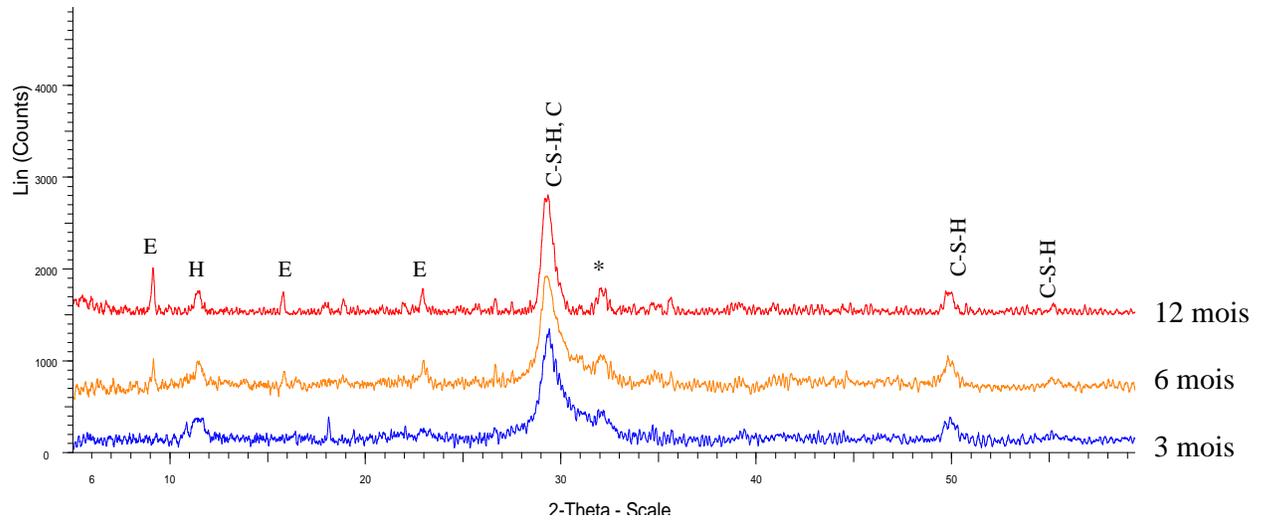


Figure II - 14 : Diffractogrammes de la pâte de ciment T3 après 3, 6 et 12 mois de cure à 20°C

Aux échéances de 6 et 12 mois, les diffractogrammes sont très semblables à ceux enregistrés pour une échéance de 3 mois. La seule évolution détectée par rapport à l’échéance de 3 mois est la présence d’ettringite dans les échantillons B40 (12 mois), CEM I, T1 et T3, ce qui s’explique par l’adoption d’un protocole de séchage moins agressif par rapport à cette phase (voir paragraphe 1.4). A l’échéance de 6 mois, la pâte B40 se distingue des autres matériaux par son absence d’ettringite car elle est la seule à avoir subi un arrêt d’hydratation par lyophilisation.

De la portlandite est toujours observée dans le témoin et les pâtes B30 et T’2 (traces dans ce dernier cas). Sa concentration a été estimée par analyse thermogravimétrique à partir de la perte de masse engendrée par sa déshydratation à 450°C (Tableau II - 8).

Durée de cure	CEM I	B30	T’2
3 mois	24,8	6,5	3,2
6 mois	22,7	5,3	1,7

Teneur en portlandite (%) exprimée par rapport à la masse de ciment anhydre, cette dernière étant déterminée à 600°C sur les thermogrammes.

Tableau II - 8 : Influence de la durée de cure sur la teneur en portlandite des pâtes de ciment CEM I, B30 et T’2

La teneur en portlandite des pâtes B30 et T’2 diminue au cours du temps par suite du développement de la réaction pouzzolanique. Contrairement aux résultats de Huang et

Feldman [HUA 85a, HUA 85b], un dosage en fumée de silice de 30 ou 31% du liant binaire CEM I / FS ou ternaire CEM I / laitier / FS apparaît insuffisant pour une consommation totale de la portlandite dans les six mois qui suivent le gâchage.

Les fractions d’eau liée, estimées à partir de la perte de masse à 600°C sur les thermogrammes, ont été déterminées pour les différents échantillons après 3, 6 et 12 mois de cure (*Tableau II - 9*). Les résultats sont difficilement comparables :

- d’une formulation à l’autre compte tenu de la demande en eau différente des liants,
- entre certaines échéances à suite au changement de mode de séchage des échantillons.

Durée de cure	CEM I	B30	B40	T1	T2	T3
3 mois	16,4	18,6	13,9	11,7	15,4	12,1
6 mois	17,4	19,8	17,3	14,7	17,3	14,4
12 mois	-	-	22,1	16,6	-	15,4

Tableau II - 9 : Fraction d’eau liée des différentes pâtes de ciment aux échéances de 3,6 et 12 mois

Il apparaît néanmoins que, pour les pâtes de liants T1 et T3, l’hydratation continue à progresser lentement entre les échéances 6 et 12 mois.

2.1.4 Estimation des rapports Ca/Si et Al/Si des hydrates des pâtes de ciments

Les rapports Ca/Si et Al/Si des pâtes de ciment B40, T1 et T3 ont été estimés par analyse EDS sur des sections polies. Pour prendre en compte l’hétérogénéité locale des matériaux, 80 mesures ont été réalisées pour chacun des échantillons sur différentes zones en évitant les anhydres résiduels. Les résultats des microanalyses sont présentés sur un graphique bivarié (*Figure II - 15*), mais également sur des graphiques univariés afin de mieux visualiser la dispersion des résultats ainsi que le maximum de densité des points pour chaque variable (*Figure II - 16*).

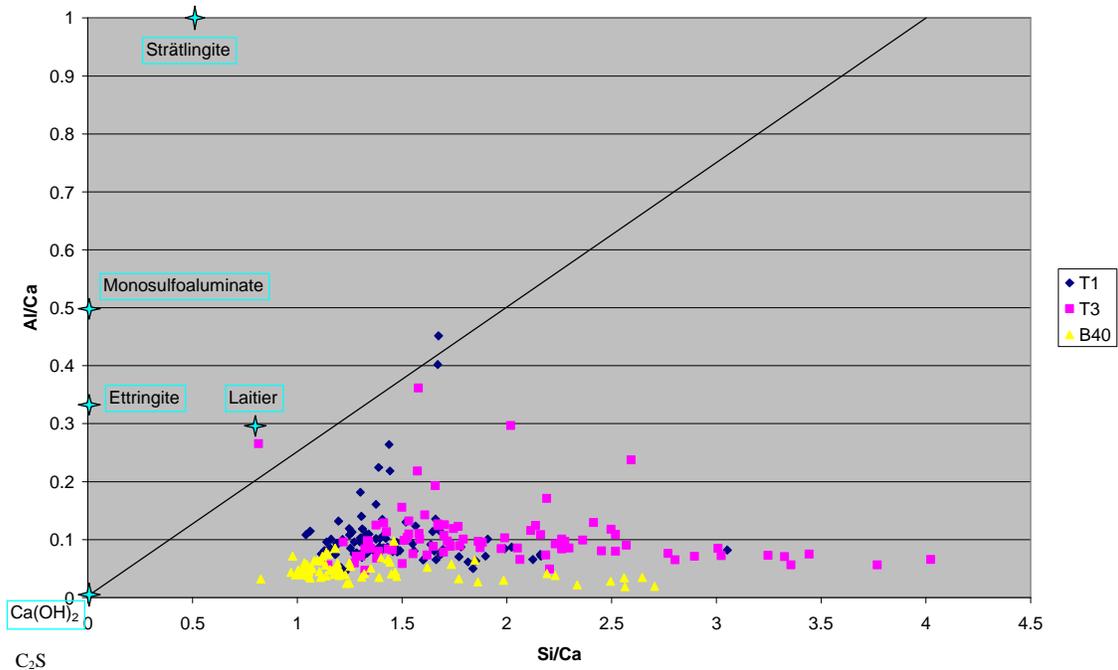


Figure II - 15 : Localisation des résultats de microanalyse EDS dans le plan défini par les rapports Si/Ca (mol/mol) et Al/Ca (mol/mol).

L'analyse chimique du laitier, des cendres volantes et de la fumée de silice montre qu'à l'exception d'un point, les zones étudiées dans les pâtes sont bien représentatives des produits hydratés et non des ajouts (*Tableau II - 10*). Les rapports mesurés sont caractéristiques de C-A-S-H, éventuellement en mélange sub-micronique avec d'autres phases pour certains d'entre eux.

Pour la pâte B40, le rapport Al/Si est peu dispersé et se situe à $0,04 \pm 0,01$, valeur très cohérente avec la valeur initiale (*Tableau II - 4*). On en conclut que la totalité de l'aluminium présent dans la formulation se retrouve dans le C-A-S-H. Ceci est confirmé par les analyses DRX (aucune phase aluminatée détectée) et les cartographies MEB/EDS qui ont montré l'absence de zone riche en aluminium. Par contre, le rapport Ca/Si est plus dispersé. Le mode de la distribution se situe à $0,85 \pm 0,05$, mais un nombre significatif d'analyses donne des valeurs bien plus faibles, jusqu'à 0,3. Les cartographies EDS (*Figure II - 7*) ont montré une bonne homogénéité de ce ciment avec une dispersion de fumée de silice résiduelle n'ayant pas ou partiellement réagi. Les pointés confirment un mélange sub-micronique de C-A-S-H et de silice résiduelle. Notons que, comme pour le rapport Al/Si, le rapport Ca/Si moyen obtenu par EDS coïncide avec le rapport Ca/Si initial qui est de 0,84.

	Cendres volantes	Laitier	Fumée de silice
Rapport Si/Ca	8,36	0,80	221,65
Rapport Al/Ca	5,81	0,29	< 1,65

Tableau II - 10 : Rapports molaires Si/Ca et Al/Ca des ajouts, déduits de leur analyse chimique

Les résultats relatifs aux liants ternaires sont plus dispersés que ceux obtenus avec le liant binaire. La même remarque que pour la pâte B40 par rapport au mélange sub-micronique C-A-S-H/fumée de silice peut être faite dans ces deux cas et expliquer la dispersion des valeurs de Ca/Si. Le tracé des distributions de probabilités associées aux rapports Ca/Si et Al/Si permet néanmoins d'évaluer les valeurs les plus probables dans chacun des cas (à l'exception du rapport Ca/Si de la pâte T3 pour lequel aucun mode ne se dégage clairement, même en doublant le nombre de points de mesure) (*Figure II - 16*). Les hydrosilicates de calcium des pâtes de liant bas pH sont fortement enrichis en silice par rapport à ceux d'un ciment Portland (valeurs comprises entre 1,7 et 2 pour la pâte de CEM I dans les mêmes conditions [COD 07a]).

Les teneurs élevées en aluminium présentes dans les deux mélanges ternaires (T1 : Ca/Si = 0,522 et Al/Si = 0,190 ; T3 : Ca/Si = 0,686 et Al/Si = 0,135) pourraient être à l'origine de phases riches en cet élément qui ne précipitent pas dans les pâtes de ciment sans ajouts. Cependant, l'application de la limite observée par Richardson d'un rapport Al/Si de 0,25 (représenté par la droite passant par les coordonnées (0 ;0) et (2 ;0,5) sur la *Figure II - 15*) correspondant au maximum d'aluminium incorporable dans les C-S-H [RIC 93a], ne permet pas de mettre en évidence de telles phases. L'aluminium paraît au contraire entièrement incorporé dans les C-A-S-H. La grande dispersion des résultats en terme de rapport Al/Si semble donc indiquer une hétérogénéité des échantillons. De plus, Les analyses DRX et les cartographies MEB/EDS de ces deux ciments ternaires ont mis en évidence des cendres volantes et du laitier résiduels. Ceci explique le fait que le rapport Al/Si trouvé par EDS pour les hydrates soit plus faible que le rapport Al/Si initial dans ces ciments (T1 : Al/Si initial = 0,190 et Al/Si EDS = 0,07 ; T3 : Al/Si initial = 0,135 et Al/Si EDS = 0,04).

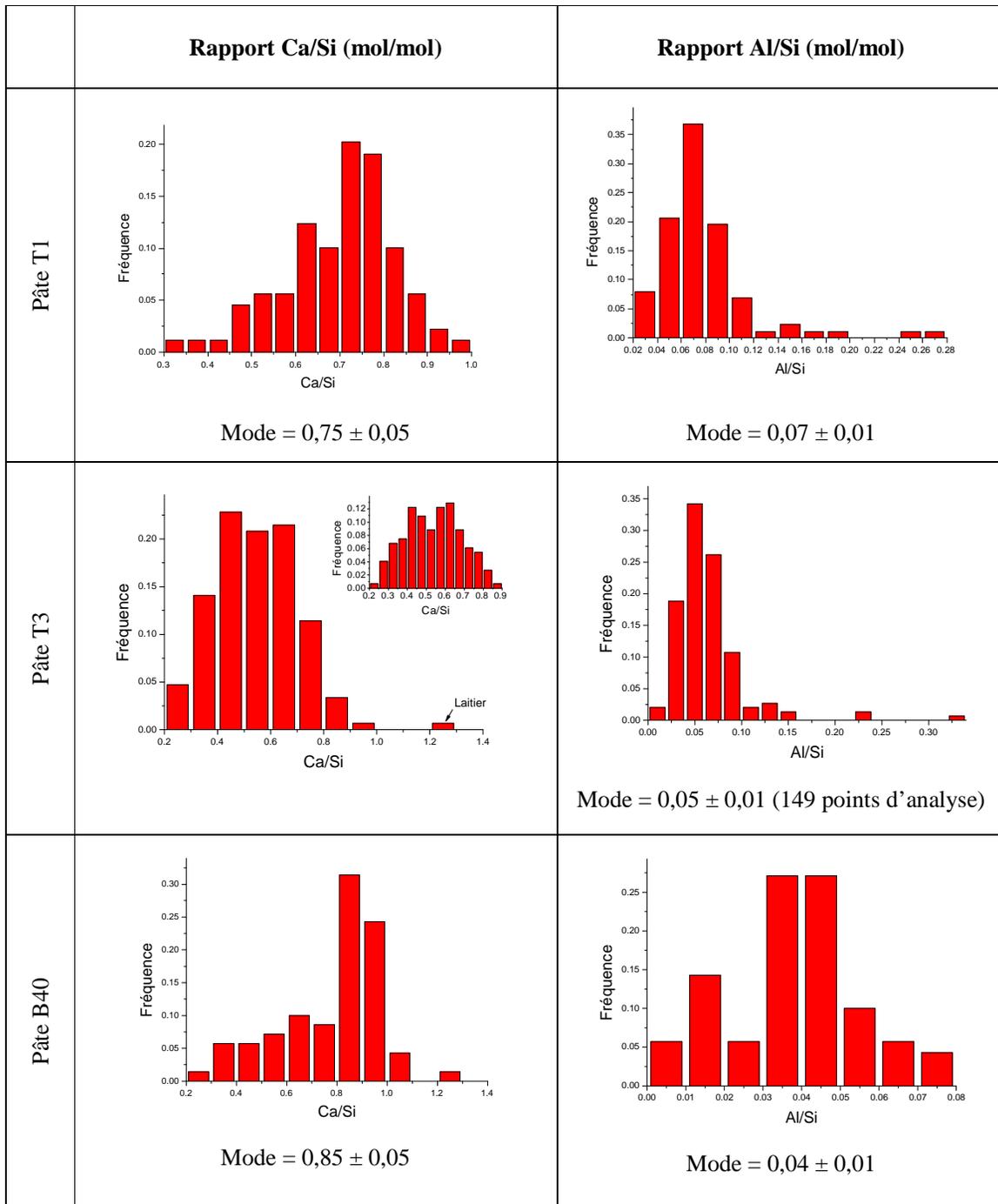


Figure II - 16 : Densité de probabilité des rapports Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H des pâtes B40, T1 et T3 après 6 mois de cure à 20°C.

2.1.5 Analyses complémentaires par microscope électronique en transmission

Comme nous l'avons vu précédemment, les cartographies élémentaires de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C révèlent des zones très riches en aluminium auxquelles sont associées de faibles teneurs en calcium (*Figure II - 5*). Enfin, il existe une grande dispersion des rapports Al/Si et Ca/Si.

Afin de déterminer si ces hétérogénéités proviennent d'un mélange de phases ou si on observe plutôt une évolution du rapport Al/Si du C-A-S-H (il s'agirait d'hétérogénéité au sein même de la phase C-A-S-H), cette pâte a été caractérisée par spectrométrie dispersive en énergie des rayons X (EDS) au microscope électronique en transmission (MET). Le Tableau II - 11 donne quatre types de résultats obtenus.

La zone 15 correspond bien à du C-A-S-H en terme de stoechiométrie. Les rapports Ca/Si (0,76) et Al/Si (0,05) mesurés sont en bon accord avec les rapports moyens estimés par MEB/EDS.

Par contre, la zone 14 ne correspond pas à du C-A-S-H. La figure de diffraction (*Figure II - 17*) indique qu'il s'agit d'une zone non cristallisée riche en silicium et aluminium mais non exempte de calcium. Il pourrait s'agir de la composante vitreuse des cendres volantes et/ou d'un mélange de fumée de silice avec une phase aluminatée amorphe comme $\text{Al}(\text{OH})_3$. La présence de calcium pourrait s'expliquer par une adsorption sur ces deux phases qui, à ce pH, présentent une charge de surface négative.

% atomique	eds15 (zone C-A-S-H attendue)	eds11	eds13	eds14
Ca	14,04	15,51	18,76	5,06
Si	18,59	6,49	4,46	24,93
Al	0,98	2,4	5,62	6,35
S	0,4	4,93	6,45	0,02
Ca/Si	0,76	2,39	4,21	0,20
Al/Si	0,05	0,37	1,26	0,25

Tableau II - 11 : Résultats d'analyse MET/EDS de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C

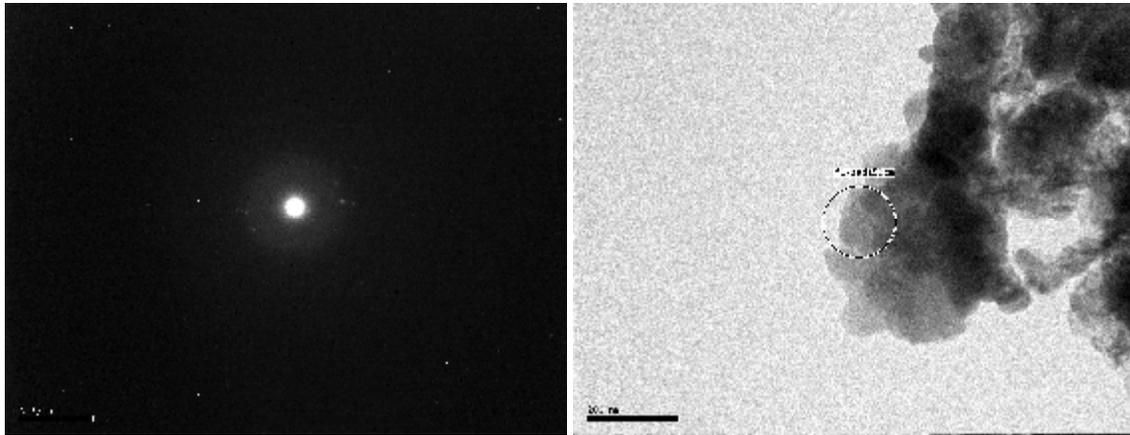


Figure II - 17 : Résultats d'analyse MET/EDS de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C (zone eds14)

Les zones eds11 et eds13, riches en Al et S et pauvres en Si, sont attribuées à de l'ettringite en mélange avec des C-A-S-H (*Tableau II - 11, Figure II - 18, Figure II - 19*).

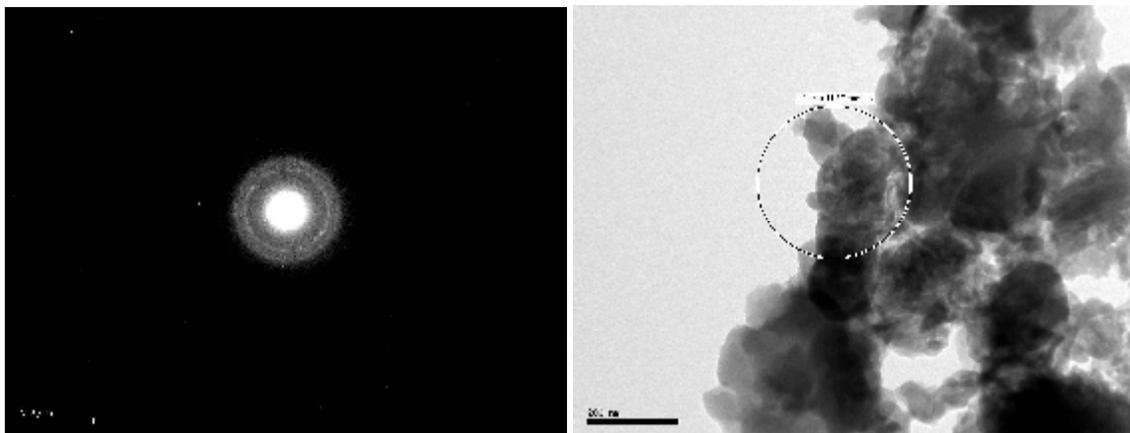


Figure II - 18 : Résultats d'analyse MET/EDS de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C (zone eds11)

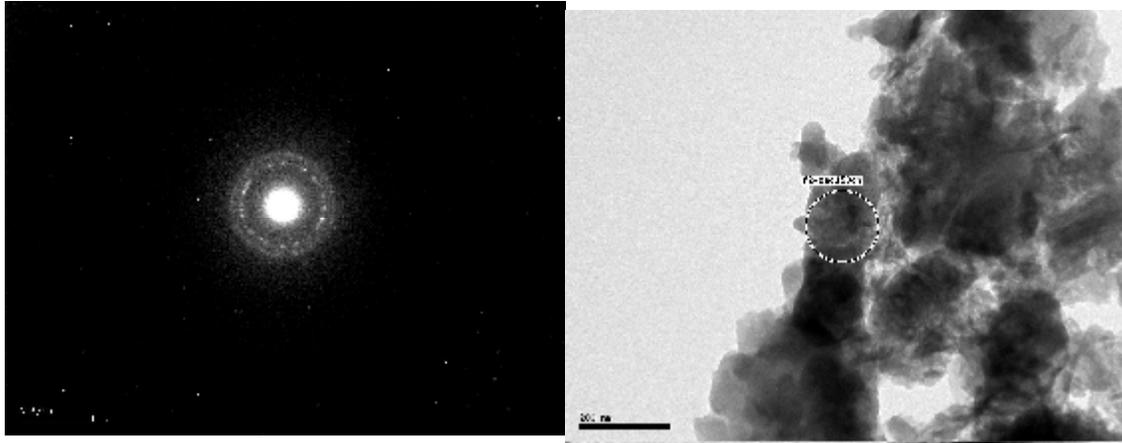


Figure II - 19 : Résultats d’analyse MET/EDS de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C (zone eds13)

En conclusion, les analyses MEB/EDS et MET/EDS permettent d’estimer les rapports Ca/Si et Al/Si moyens des hydrates des pâtes de liants bas pH. Les résultats obtenus au MEB et au MET sont en bon accord. La dispersion observée sur les résultats d’analyse MEB est due à la taille de sonde (micrométrique) relativement importante dans ce cas (analyse simultanée de mélanges C-A-S-H/cendres volantes/fumée de silice/hydroxyde d’aluminium/ettringite).

Formulation	B40	T1	T3
Rapport Ca/Si	0,85 ± 0,05	0,75 ± 0,05	0,4 ÷ 0,7
Rapport Al/Si	0,04 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,05 ± 0,01

Tableau II - 12 : Rapports Ca/Si et Al/Si moyens des hydrates des pâtes de liants bas pH B40, T1, T3 après 6 mois de cure à 20°C, déterminés par microscope électronique

2.1.6 Influence de la composition du liant et de la durée de cure sur la chimie de la solution interstitielle

Le pH de la solution interstitielle des pâtes de ciment a été évalué, aux échéances de 3, 6 et 12 mois, par la méthode de la suspension préalablement décrite (voir paragraphe 1.4) (*Tableau II - 13*).

Formulation	pH à 3 mois	pH à 6 mois	pH à 12 mois
Témoin CEM I	12,6	12,6	-
B30 (70% CEM I, 30% FS)	12,1	12,0	-
B40 (60% CEM I, 40% FS)	11,7	11,5	11,5
T1 (37,5% CEM I, 32,5% FS, 30% CV)	11,1	11,0	11,1
T’2 (37,5 % CEM I, 31% FS, 31,5% laitier)	11,8	11,6	-
T3 (20% CEM I, 32,5% FS, 47,5% laitier)	11,6	11,4	11,6

Précision de la mesure : $\pm 0,1$ unité pH

Tableau II - 13 : pH des suspensions cimentaires (L/S = 9 mL/g) préparées à partir de pâtes de ciment âgées de 3, 6 et 12 mois

- La suspension préparée à partir du témoin possède logiquement un pH de 12,6 imposé par l’équilibre de solubilité de la portlandite à 20°C.
- Toutes les formulations étudiées provoquent une réduction du pH par rapport au témoin de CEM I (de 0,5 à 1,6 unités), mais seule la formulation T1 permet d’atteindre le pH visé de 11. Les formulations peuvent être classées par ordre d’efficacité pour réduire le pH : **T1 > T3 > B40 > T’2 > B30**.
- L’augmentation de la durée de la cure ne s’accompagne que d’une très faible diminution de pH (à la limite de la significativité).
- Les pâtes B30 et T’2 conduisent à un résultat inattendu : leur analyse minéralogique a révélé la présence de portlandite, or le pH mesuré n’est pas tamponné à 12,6 par cette phase. Deux hypothèses peuvent être considérées. D’une part, la portlandite peut être dissoute lors de l’ajout d’eau nécessaire à la préparation de la suspension. D’autre part, la reprise de la réaction pouzzolanique entre la fumée de silice et la portlandite, pendant les 24 heures d’agitation, peut conduire à une consommation de la portlandite. La première hypothèse est infirmée car l’analyse thermogravimétrique, qui permet de calculer la concentration de portlandite dans la pâte (*Tableau II - 8*), et donc dans la suspension, montre que celle-ci reste supérieure à la solubilité de l’hydroxyde de calcium (*Tableau II - 14*). L’hypothèse retenue pour expliquer la baisse de pH est donc la reprise de la réaction pouzzolanique.

Formulation	3 mois	6 mois	Solubilité de la portlandite à 20°C [BAR 96]
B30	5,90	4,76	1,17
T’2	3,02	6,49	

Tableau II - 14 : Calcul de la concentration (en g/L) de la portlandite dans les suspensions préparées à partir des pâtes B30 et T’2

- La comparaison des résultats obtenus avec les liants T1 et T’2 montre que l’association de la fumée de silice au laitier, composé hydraulique latent, est moins performante pour diminuer le pH que son association aux cendres volantes, composé pouzzolanique.

La composition de la fraction liquide des suspensions recueillie après filtration à l’issue des 24 heures d’agitation a été analysée par spectroscopie d’émission atomique (ICP) (Tableau II - 15, Figures II – 20 à II - 24). Pour vérifier la cohérence des résultats obtenus (prise en compte de toutes les espèces majeures et justesse des mesures), le pH des solutions a été calculé à l’aide du logiciel JChess [ARM 03] (base de données en annexe 4) en prenant comme données d’entrée les concentrations de Ca, Al, Si, S, Na et K mesurées expérimentalement et en ajustant la concentration d’ions hydroxyde pour assurer l’électroneutralité. Les valeurs obtenues sont en général en bon accord avec l’expérience (écart de 0,1 à 0,2 unités pH). Signalons cependant une moins bonne adéquation pour les pâtes B40 (échéance 3 mois), T1 (échéance 3 mois) et T3 (échéance 3 mois), qui pourrait résulter, au moins dans les deux derniers cas, d’une erreur de dosage (concentrations surestimées en Ca pour T1, en S pour T3).

Echantillon		Ca	Si	S	Na	K	Al	pH mesuré	pH calculé*
CEM I	3 mois	24,0	0,0	0,1	2,4	1,9	-	12,6	12,7
	6 mois	25,7	0,0	0,1	2,2	1,7	-	12,6	12,8
B30	3 mois	7,3	0,2	0,3	1,8	1,4	-	12,1	12,3
	6 mois	5,1	0,3	0,4	1,5	1,2	-	12,0	12,2
B40	3 mois	9,6	0,7	5,3	3,6	2,9	0,04	11,7	12,2
	6 mois	4,1	1,1	2,7	1,5	0,8	-	11,5	11,7
	12 mois	4,0	0,8	2,5	1,4	0,8	0,04	11,5	11,7
T1	3 mois	12,0	0,9	9,8	4,4	3,7	0,02	11,1	12,1
	6 mois	3,2	2,1	3,2	1,9	1,1	-	11,0	11,0
	12 mois	4,2	1,2	4,5	1,9	1,1	0,01	11,1	11,2
T'2	3 mois	4,6	0,3	1,5	1,6	0,8	-	11,8	12,0
	6 mois	3,7	0,5	3,2	1,8	1,1	-	11,6	11,6
T3	3 mois	8,3	0,5	18,4	3,9	3,3	0,04	11,6	2,1
	6 mois	3,6	0,9	2,9	2,0	1,0	-	11,4	11,6
	12 mois	4,1	0,6	3,4	1,8	0,8	0,03	11,6	11,6

* pH à l’aide du logiciel JChess v2.0 (base de données en annexe 4) – Données d’entrée : concentrations mesurées en Ca, Al, Si, S, Na, K et Al, calcul du pH d’équilibre en ajustant la concentration en ions [OH⁻] pour assurer l’électroneutralité de la solution – Précipitation désactivée

Tableau II - 15 : Composition de la solution des suspensions cimentaires (concentration en mmol/L)

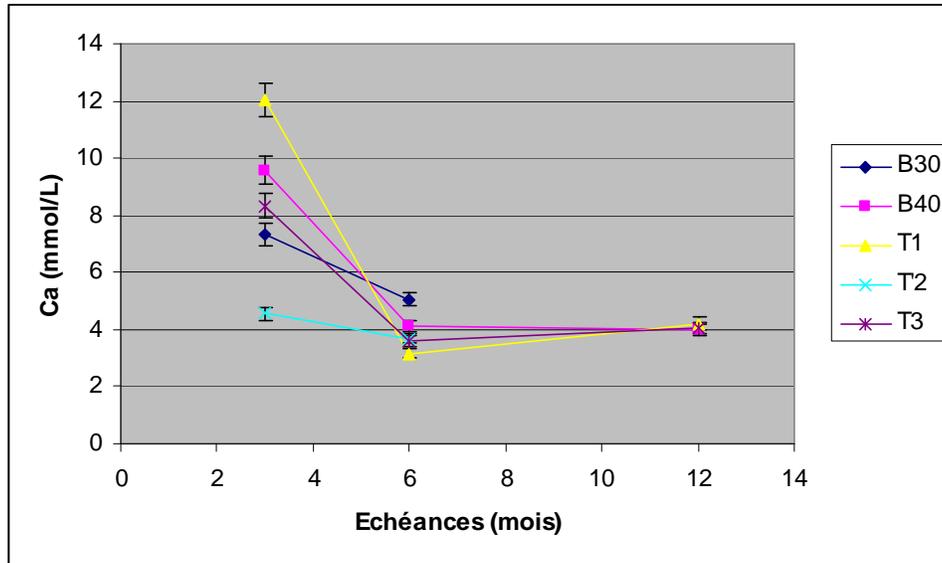


Figure II - 20 : Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la durée de cure (3, 6 et 12 mois)

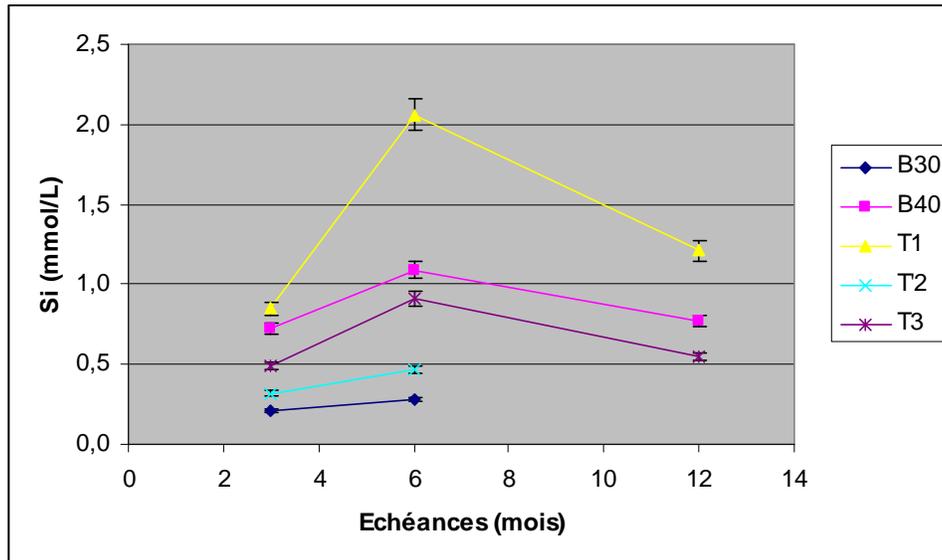


Figure II - 21 : Evolution de la concentration en silicium en solution en fonction de la durée de cure (3, 6 et 12 mois)

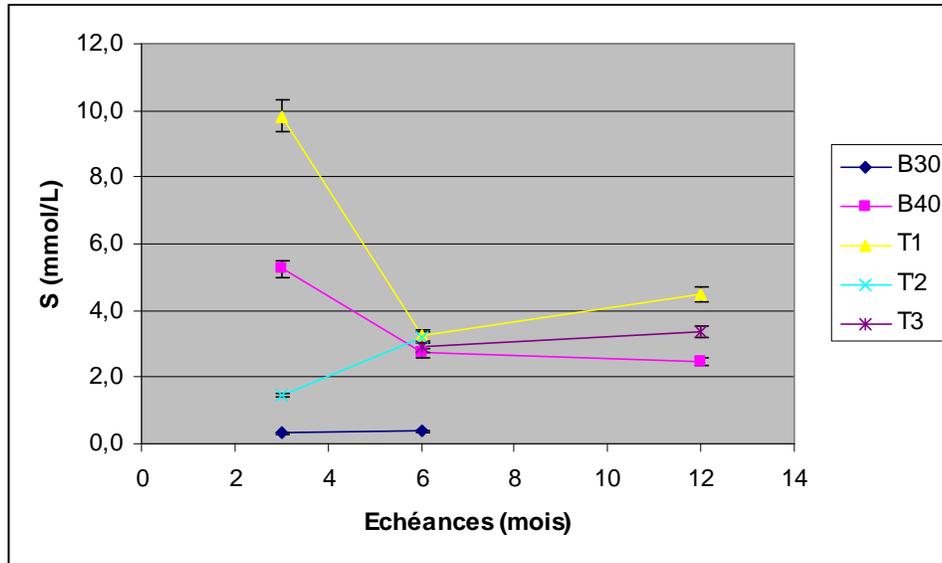


Figure II - 22 : Evolution de la concentration en sulfate en solution en fonction de la durée de cure (3, 6 et 12 mois)

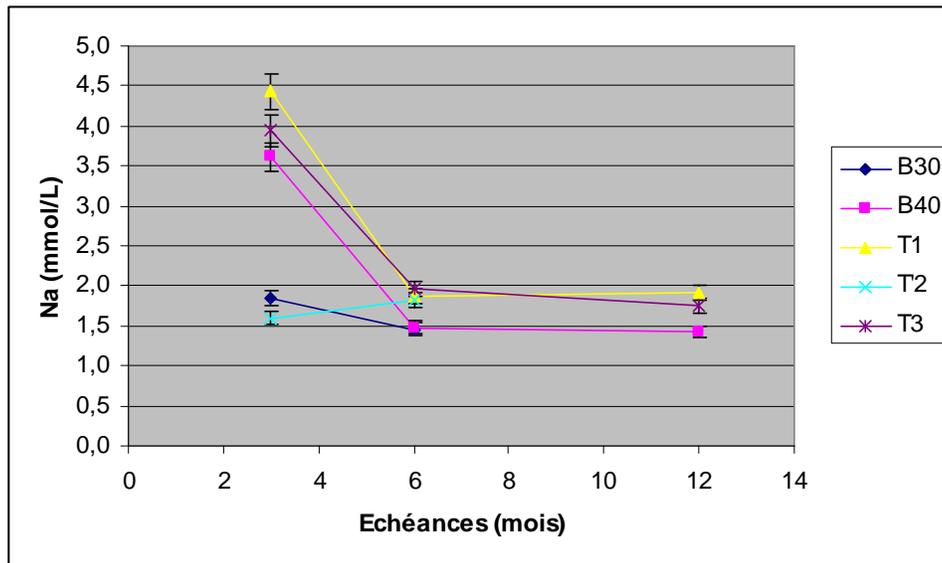


Figure II - 23 : Evolution de la concentration en sodium en solution en fonction de la durée de cure (3, 6 et 12 mois)

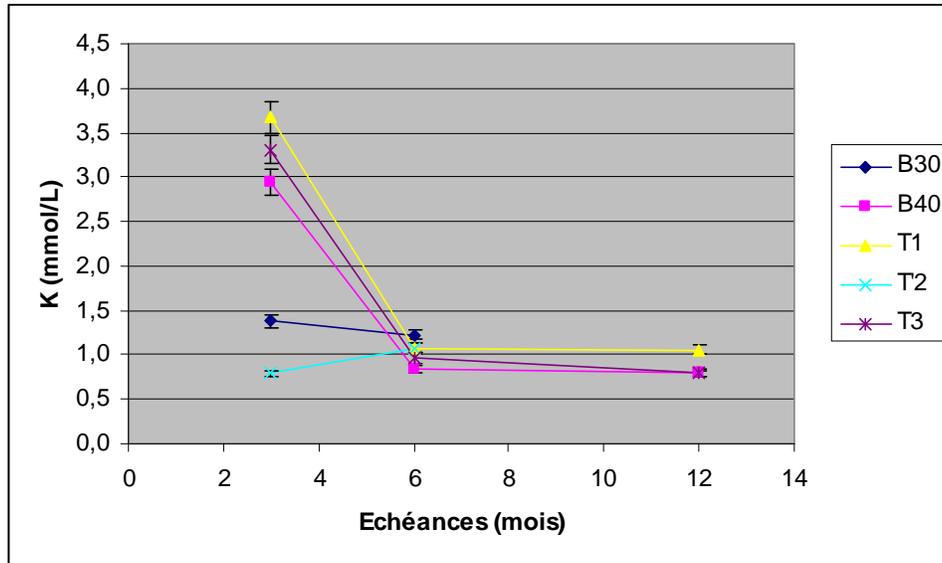


Figure II - 24 : Evolution de la concentration en potassium en solution en fonction de la durée de cure (3, 6 et 12 mois)

Si le pH ne varie quasiment pas lorsque le temps de cure des matériaux bas pH augmente (effet de « tassement » liée à l'échelle log utilisée), les concentrations des espèces en solution subissent des variations plus importantes particulièrement entre les échéances de 3 et 6 mois. Après 6 mois, il semble y avoir une stabilisation de l'ensemble des concentrations. On peut donc en conclure qu'à des échéances plus longues, il n'y aura plus d'évolution importante de la composition de la solution interstitielle des ciments. Entre 3 et 6 mois, les évolutions de concentrations sont les suivantes :

- diminution de la concentration en calcium dans toutes les formulations sauf le témoin CEM I,
- augmentation de la concentration en silicium. Cette évolution est cohérente avec les données de la littérature relatives à la solubilité des C-S-H [TAY 50, FUJ 81],
- pas d'évolution claire de la concentration en sulfate. Ce qui provient peut-être des problèmes de dégradation ou non de l'ettringite suivant le protocole de séchage employé,
- diminution des concentrations en alcalins, sauf pour le matériau T'2. Dans ce cas, la concentration en alcalins est faible dès le départ. A l'échéance de 6 mois, les concentrations sont systématiquement inférieures à celles mesurées pour le témoin de CEM I.

Les deux premières évolutions sont cohérentes avec les données de la littérature relatives à la solubilité des C-S-H : les concentrations en calcium et en silicium en solution diminuent et augmentent respectivement lorsque le rapport C/S des C-S-H diminue.

Les concentrations initiales d’alcalins dans les pâtes variant selon la composition des liants (*Tableau II - 2*), le *Tableau II - 16* compare les fractions de potassium relâchées en solution pour chacun des systèmes.

Echéance	B30	B40	T1	T’2	T3
3 mois	52,4	87,2	33,4	20,5	70,9
6 mois	47,4	25,9	10,2	28,6	21,1
12 mois	-	25,8	10,2	-	17,8

Tableau II - 16 : Fraction de potassium (%) relâchée en solution

Remarque : Le calcul des fractions de sodium relâchées n’est pas indiqué dans ce chapitre car il nécessiterait de connaître la concentration initiale de cet élément dans les réactifs avec une précision meilleure que celle de la fluorescence X (Concentration en Na₂O < 0.2% pour le CEM I, la fumée de silice et le laitier - *Tableau II - 2*).

Le *Tableau II - 16* confirme que, si l’on excepte le liant T’2, la fraction de potassium relâchée par les pâtes de liants bas pH a tendance à diminuer lorsque le temps de cure augmente de 3 à 6 mois. Entre 6 et 12 mois, à l’exception du liant T3, il n’y a pas d’évolution relative aux pâtes de liants B40 et T1. Des différentes formulations testées, c’est le mélange ternaire T1 qui permet la meilleure rétention du potassium aux échéances de 6 et 12 mois. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce résultat si l’on suppose que les C-A-S-H sont la principale phase assurant la rétention :

- précipitation d’une plus grande quantité d’hydrates que dans les autres formulations bas pH (hydratation plus avancée),
- précipitation de C-A-S-H de plus faible rapport C/S (en accord avec le pH plus bas observé dans ce cas), ce qui accroît leur capacité de sorption des alcalins,
- taux de substitution de Si par Al plus important (le liant T1 est le plus riche en aluminium), ce qui va également dans le sens d’une augmentation de la capacité de sorption des alcalins.

2.1.7 Conclusion

Cette nouvelle étude de l’hydratation des pâtes de liant bas pH à 20°C, dans laquelle une attention particulière a été portée à la dispersion de la fumée de silice au sein des matériaux (changement de fumée de silice et modification du protocole de préparation des matériaux par rapport aux études antérieures), confirme que le liant ternaire CEM I / fumée de silice / cendres volantes est le plus prometteur du point de vue de la chimie : sur les 6 mois de l’étude, il génère le plus faible pH de solution interstitielle et minimise la fraction de potassium relâchée en solution.

2.2 Influence de la température sur l’évolution chimique des liants bas pH

2.2.1 Eléments de bibliographie : cas du ciment Portland

L’accroissement de la température de cure dans la plage 20 – 80°C accroît initialement la vitesse d’hydratation du ciment Portland [ESC 98, LOT 07, PRI 51, ZAJ 07]. Il en résulte un accroissement de la résistance des matériaux au jeune âge. Cependant, il a été observé que la résistance à 28 ou 90 jours d’échantillons de mortier ou de béton est inférieure à celle de témoins conservés à 20°C en dépit de taux d’hydratation similaires. Ce résultat est expliqué par un développement microstructural plus grossier, les hydrates (notamment les C-S-H) étant plus denses à haute température et distribués de manière plus hétérogène, permettant ainsi le développement d’un réseau poreux plus large, à l’origine de la perte de résistance [KJE 91, GAL 06].

A partir de 50°C, la précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté est favorisée par rapport à celle de l’ettringite et du monocarboaluminate de calcium hydraté [LOT 07]. Une modélisation de l’état d’équilibre du ciment Portland hydraté montre que si le rapport massique Al_2O_3/SO_3 du liant anhydre excède 1,3, le monosulfoaluminate et le monocarboaluminate coexistent à 55°C. Si ce rapport est inférieur à 1,3, le monosulfoaluminate est associé à une petite quantité d’ettringite [LOT 08]. La *Figure II - 25* récapitule les assemblages d’hydrates observés entre 0 et 60°C dans une pâte de ciment CEM I 52,5 N âgée de 150 jours, de rapport molaire $Al_2O_3/SO_3 = 0,95$ (soit un rapport massique $Al_2O_3/SO_3 = 1,21$).

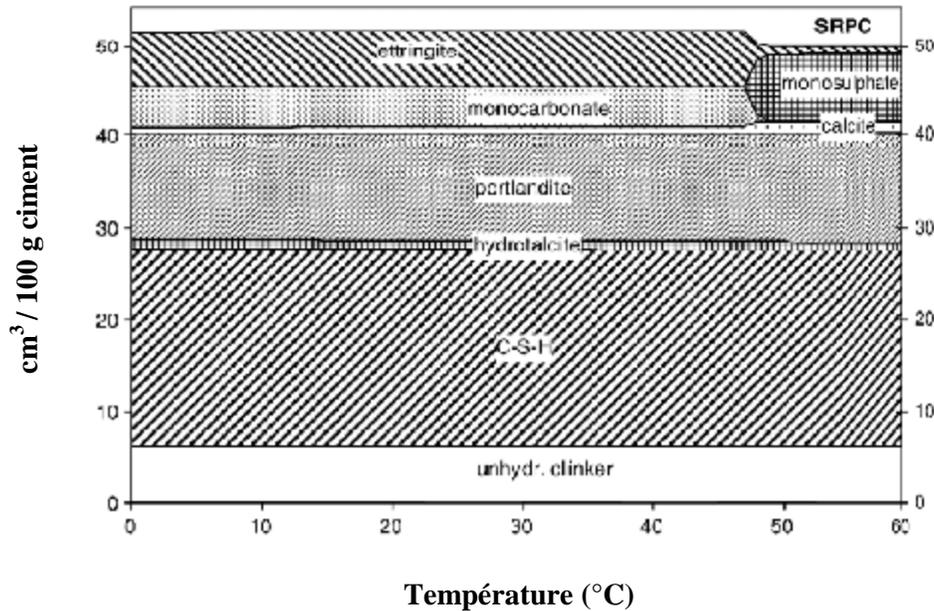


Figure II - 25 : Evolution du volume des hydrates dans la pâte de ciment CEM I 52,5 N en fonction de la température [LOT 08]

Les C-S-H sont métastables par rapport à des phases cristallines comme la jennite, la tobermorite ou l'afwillite. Une augmentation de température peut donc favoriser la précipitation de phases cristallisées. Cependant, il a été montré qu'à 85°C, la cristallinité des C-S-H d'une pâte de ciment Portland n'augmente que faiblement [PAU 00, GLA 05].

Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait qu'il n'y a pas d'évolution significative du rapport C/S des C-S-H de la pâte de ciment entre 5°C et 60°C [LOT 07, GAL 06, FAM 02]. Pour Paul et Glasser [PAU 00], une cure prolongée à 85°C en milieu humide fait au contraire changer significativement le rapport C/S des C-S-H d'une pâte de ciment Portland. Ce rapport atteint la valeur de 1,52, alors qu'il est de 1,72 dans le cas d'un matériau conservé à 25°C. Malgré leur faible rapport C/S, les C-S-H de l'échantillon conservé à 85°C continuent de coexister avec la portlandite. Par ailleurs, la précipitation d'hydrogénat siliceux et d'hydrocalcite est observée dans ces conditions de température.

La RMN du ^{29}Si est une technique de choix pour caractériser la structure des C-S-H. Elle a été utilisée pour suivre l'hydratation du ciment Portland ainsi que celle de son constituant principal : le silicate tricalcique [MAS 93]. Les échantillons ont été synthétisés dans des conditions hydrothermales à des températures comprises entre 60 et 120°C sur des durées allant de 30 minutes à 14 jours. Les spectres de RMN des hydrates montrent clairement que, dans les chaînes de silicates, le rapport entre le nombre d'atomes silicium de

fin de chaîne et celui de milieu de chaîne dépend non seulement du temps d'hydratation, mais aussi de la température de synthèse.

- A température ambiante, les études [ROD 88, RAS 89, RAS 91a] sur l’hydratation du C₃S montrent que les sites Q₀ (correspondant aux phases anhydres) sont encore présents après 2 mois de cure et que les sites Q₂ ne sont jamais plus nombreux que les sites Q₁. Cela signifie que des chaînes de silicates relativement courtes ont été formées et que les phases anhydres n’ont pas réagi complètement après 2 mois d’hydratation.
- A température plus élevée, Masse et Zanni [MAS 93] ont observé que la structure des C-S-H est basée également sur les sites Q₁ et Q₂. Cependant, toutes les phases anhydres (correspondant aux sites Q₀) ont disparu après 14 jours d’hydratation à 120°C et les chaînes des C-S-H sont plus longues : le rapport Q₂/Q₁ peut excéder 1 après 14 jours d’hydratation à une température supérieure à 80°C.

Enfin, la température influence la composition de la solution porale [LOT 07]. Entre 20 et 50°C, les principales évolutions après 100 jours d’hydratation sont :

- une augmentation de la concentration en sulfates,
- une diminution des concentrations en aluminium et en fer.

2.2.2 Influence de la température sur la minéralogie des pâtes de ciment : résultats

• Témoin à base de ciment Portland

Les diffractogrammes des pâtes de ciment Portland conservées à 20, 50 et 80°C sont comparés sur la *Figure II - 26* (échéances de 3 et 6 mois) et *Figure II - 27* (échéance de 12 mois). L’augmentation de la température de cure entraîne une diminution de l’intensité des raies attribuées au C₂S, ce qui pourrait témoigner d’un avancement plus grand de l’hydratation. Cette hypothèse est en accord avec le fait que la teneur en portlandite des pâtes, estimée par ATG, augmente avec la température de cure (*Tableau II - 17*).

Température de cure (°C)	20°C	50°C	80°C
Portlandite (%)*	22,7	24,5	25,3

* exprimée par rapport à la masse de ciment anhydre, cette dernière étant déterminée à 600°C sur les thermogrammes.

Tableau II - 17 : Influence de la température de cure sur la teneur en portlandite des pâtes de ciment Portland âgées de 6 mois

Remarque : La solubilité rétrograde de la portlandite ne suffit pas à expliquer une telle augmentation de la teneur en portlandite avec la température.

Dans les échantillons n'ayant pas subi un arrêt d'hydratation par lyophilisation (échéance 6 mois), l'ettringite disparaît lorsque la cure est réalisée à 80°C. La présence de monosulfoaluminate de calcium hydraté n'est cependant pas détectée dans ce cas. Cette observation va dans le sens des résultats décrits par Barbarulo [BAR 02] qui montrent que la précipitation de monosulfoaluminate n'est pas systématique. En effet, l'augmentation de la température a une double influence. D'une part, elle accroît la solubilité de l'ettringite et de ce fait augmente les concentrations de sulfates en solution, ce qui favorise leur sorption sur les C-S-H. D'autre part, elle stabilise le monosulfoaluminate. Selon que le système étudié est proche d'un système « C-S-H / ettringite » ou « C-S-H / monosulfoaluminate », à haute température, les sulfates sont répartis différemment dans le monosulfoaluminate ou dans les C-S-H, et le cas échéant dans l'ettringite en excès.

Par ailleurs, la précipitation de katoïte silicatée (ou hydrogrenat siliceux) est détectée à 80°C. Cette phase, de stoechiométrie $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_x$, comporte deux sites de substitution (octaédrique : $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Al}$, et tétraédrique : $\text{SiO}_4 \leftrightarrow 4\text{OH}$). Elle a déjà été observée dans des bétons hydratés pendant 8 ans à 85°C [PAU 00]. L'étude de sa stoechiométrie montre qu'elle inclut alors la majorité des sulfates disponibles dans ses sites tétraédriques. Signalons également qu'elle a été identifiée par DRX et ATG dans des pâtes de ciment Portland résistant aux sulfates, ou contenant un filler calcaire, après 28 jours et 150 jours d'hydratation à 80°C [LOT 08]. L'assemblage minéralogique, constitué dans ce cas de clinker résiduel, de C-S-H, d'hydrotalcite, de calcite et de katoïte silicatée, est exempt d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium hydraté.

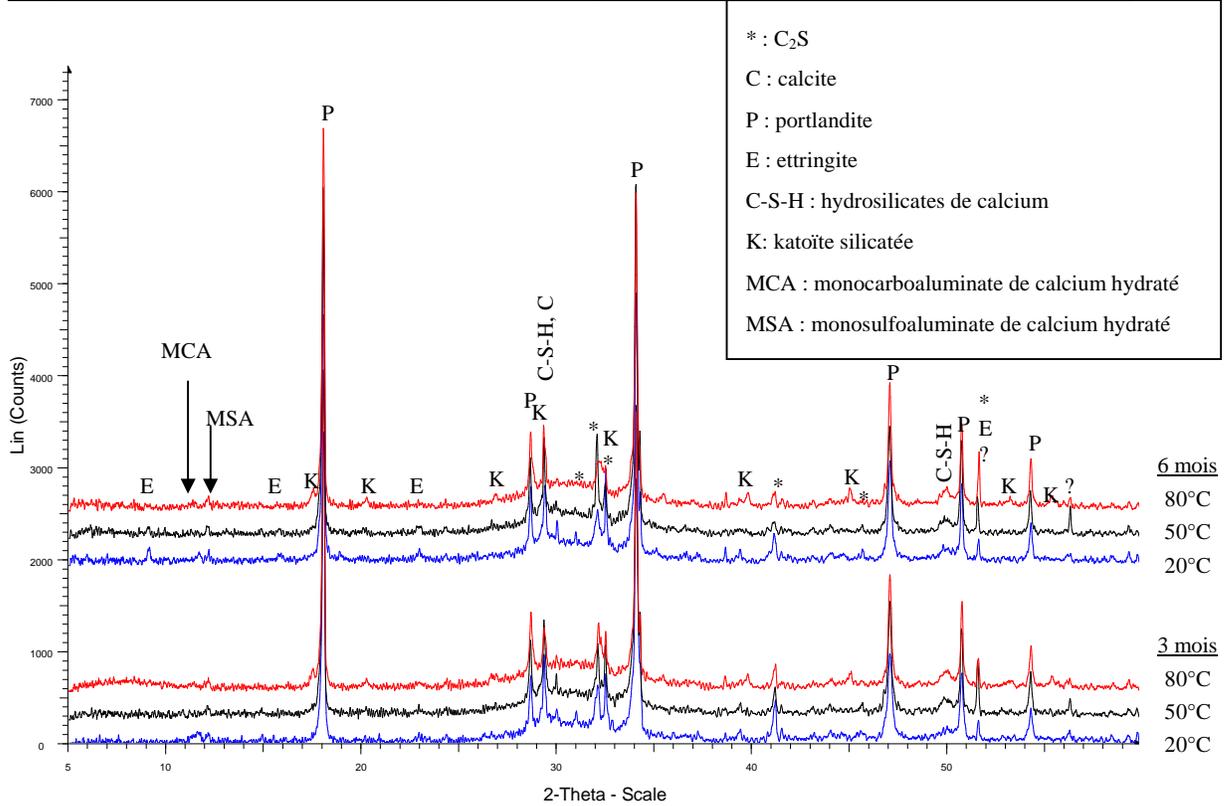


Figure II - 26 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte CEM I (échéances de 3 et 6 mois)

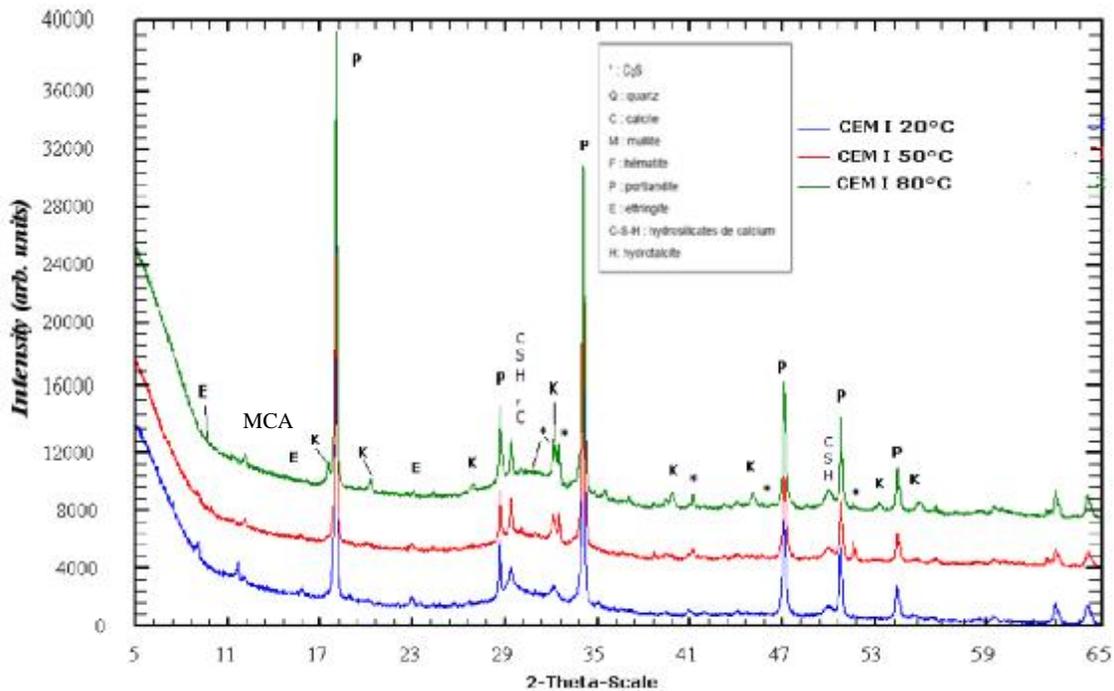


Figure II - 27 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte CEM I (échéance de 12 mois)

- **Pâtes de liants bas pH**

Les diffractogrammes des pâtes de liant bas pH conservées à 20, 50 et 80°C sont comparés aux échéances de 3, 6 et 12 mois sur les figures *Figure II - 28* à *Figure II - 32*.

D'une façon générale, l'accroissement de la température de cure provoque :

- une diminution de l'intensité des raies caractéristiques du C₂S (en particulier à 80°C), ce qui pourrait témoigner d'un avancement plus grand des réactions,
- pour les échantillons non lyophilisés (échéance 6 et 12 mois, à l'exception de B40 à 6 mois), la disparition de l'ettringite à 50°C (T1, T'2, T3) ou 80°C (B30).

Il reste sans effet sur les raies caractéristiques des C-S-H. Aucun hydrosilicate de calcium bien cristallisé n'est mis en évidence, même à la température de cure de 80°C.

La déstabilisation de l'ettringite à température élevée ne s'accompagne d'aucune précipitation de phase sulfatée. Il est envisageable que les sulfates soient adsorbés sur les C-S-H ou dissous dans la solution interstitielle des matériaux bas pH conservés en température (ce point sera discuté au paragraphe 2.2.6).

Dans les pâtes B30 et T'2, la portlandite, mise en évidence à 20°C, n'est plus observée si la cure est réalisée à 50 ou 80°C. La solubilité de la portlandite étant rétrograde, seul l'avancement plus grand de la réaction pouzzolanique en température permet d'expliquer la disparition de cette phase.

Dans les pâtes T'2 et T3 contenant du laitier, la présence d'une phase de type hydrotalcite est suspectée à 20°C. Cette phase n'est cependant plus observée si la température de cure est de 50 ou 80°C.

Enfin, signalons, dans le cas de la pâte T1, la persistance logique à toutes les températures de phases anhydres présentes dans les cendres volantes (müllite, quartz, hématite).

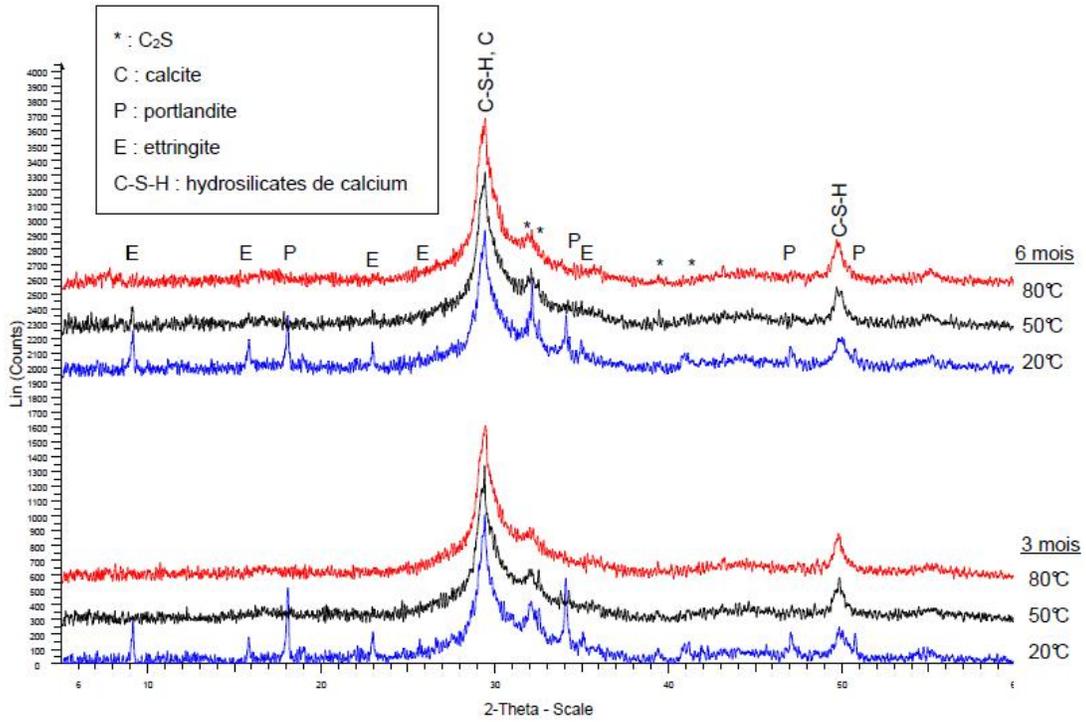


Figure II - 28 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte B30

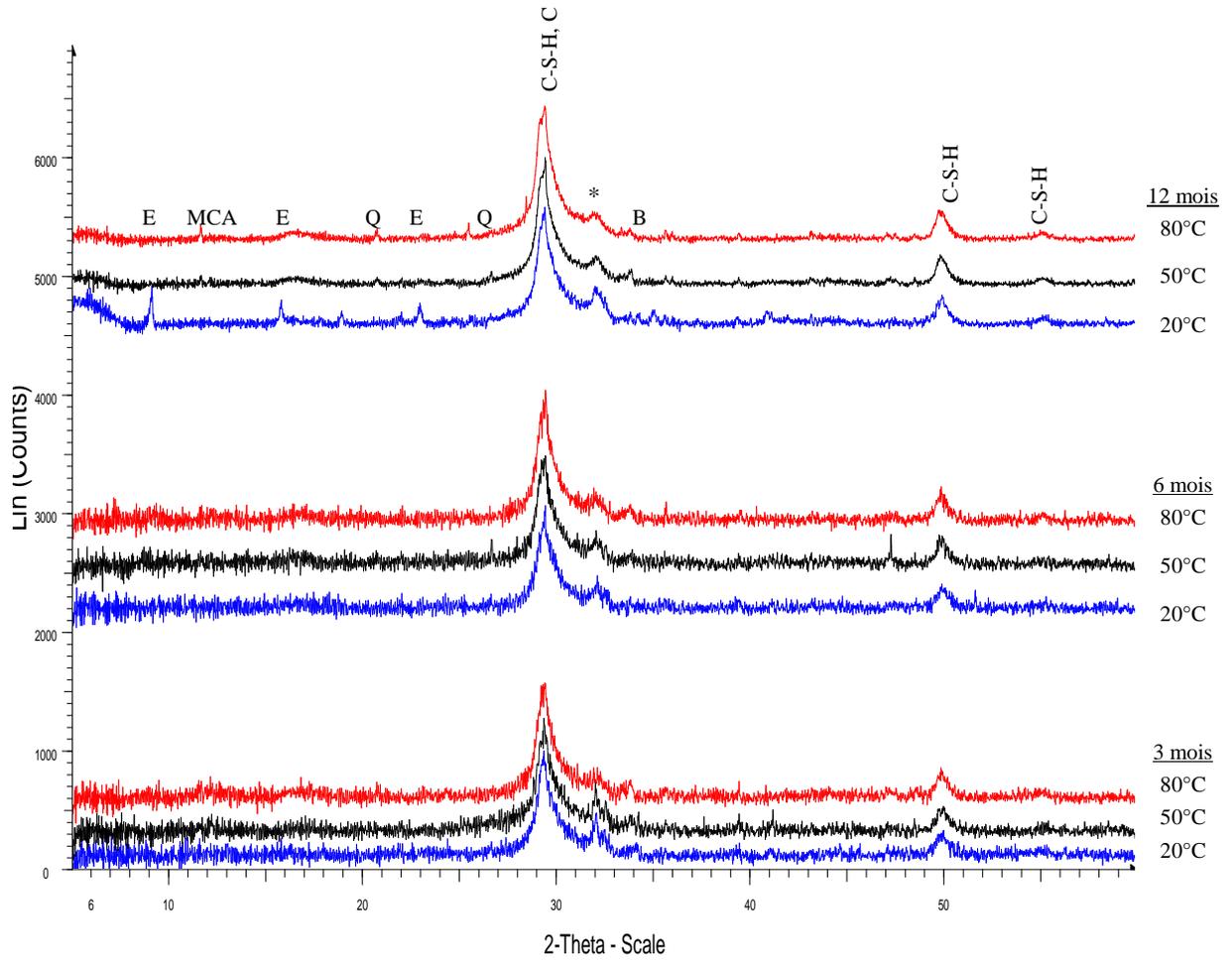


Figure II - 29 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte B40

* : C₂S
 Q : quartz
 C : calcite
 E : ettringite
 C-S-H : hydrosilicates de calcium
 B: Brownmillerite C₂(A,F)
 MCA : monocarboaluminate de calcium hydraté

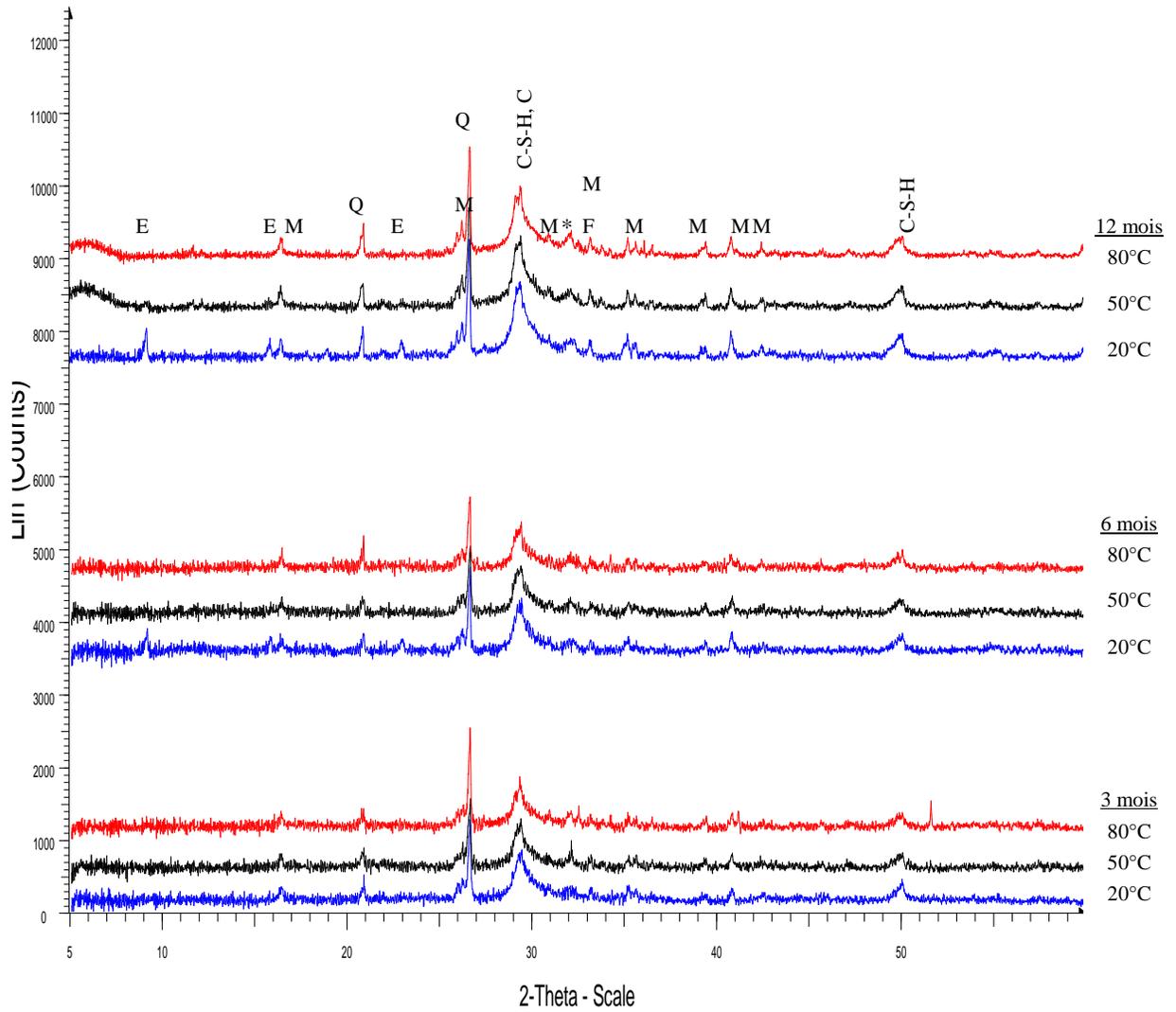


Figure II - 30 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte T1

* : C₂S
 Q : quartz
 C : calcite
 M : mullite
 F : hématite
 E : ettringite
 C-S-H : hydrosilicates de calcium

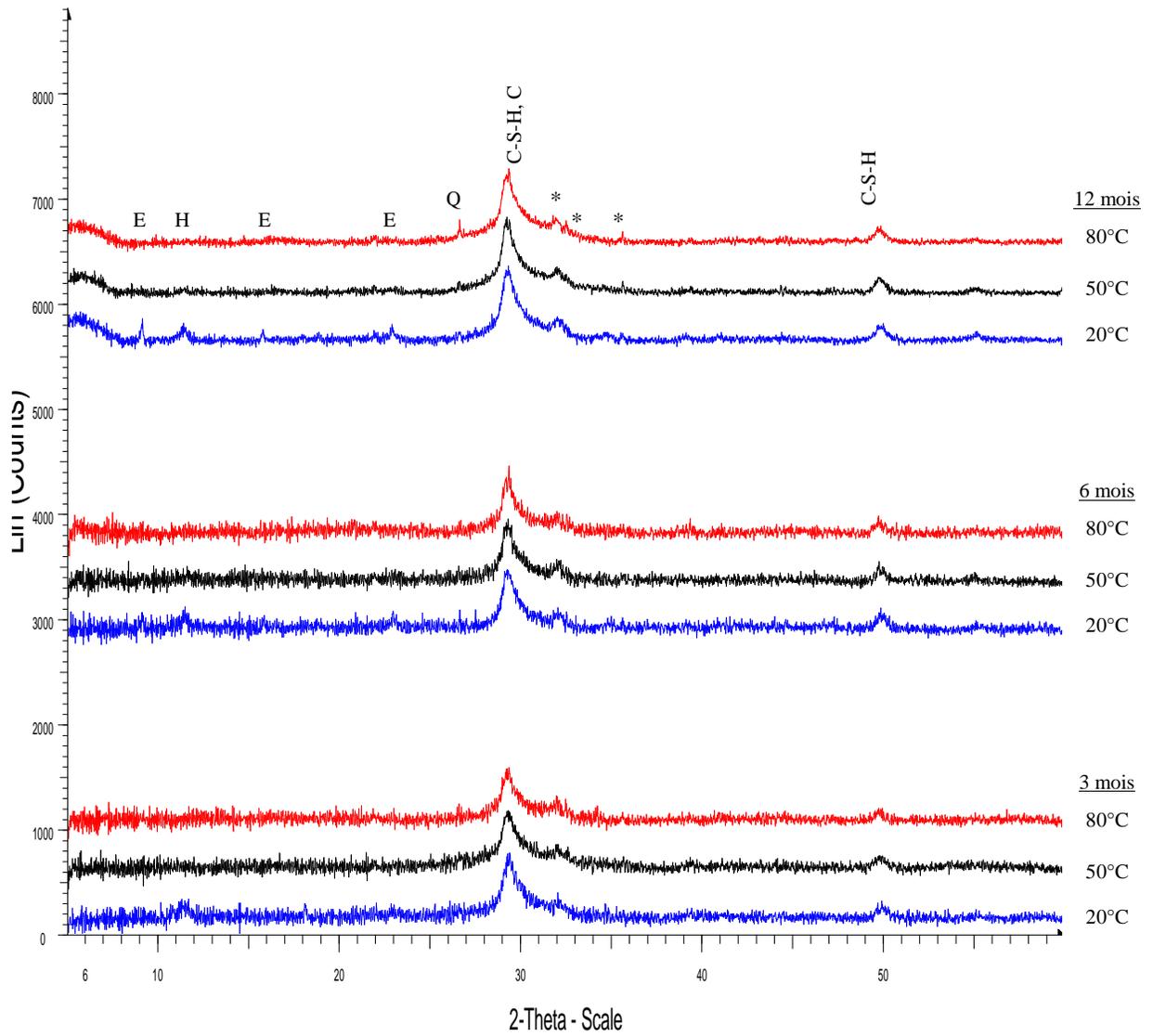


Figure II - 31 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte T3

* : C₂S
 Q : quartz
 C : calcite
 E : ettringite
 C-S-H : hydrosilicates de calcium
 H: hydrotalcite

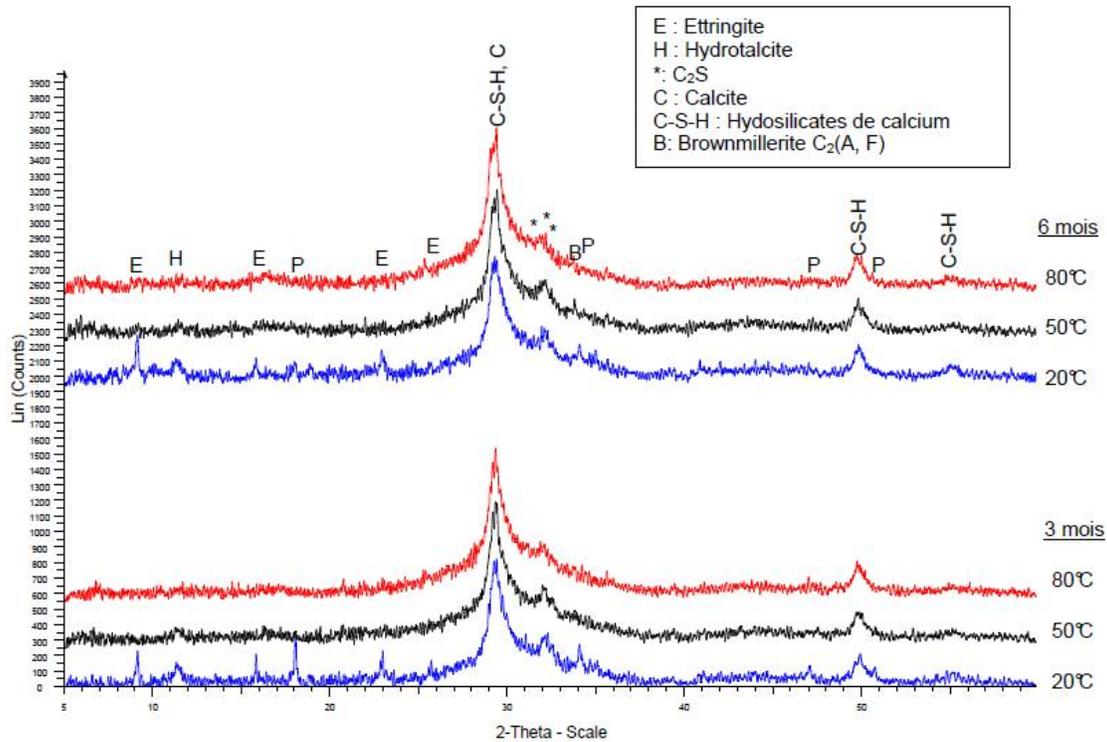


Figure II - 32 : Influence de la température de cure sur la minéralogie de la pâte T'2

2.2.3 Influence de la température de cure sur la stoechiométrie des hydrates dans les pâtes de liants bas pH

Les rapports Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H constitutifs des pâtes de ciment B40, T1 et T3 ont été évalués sur sections polies de pâtes conservées pendant 6 mois à 50 et 80°C selon la même méthode que celle décrite au paragraphe 2.1.4 (Figure II - 33 à Figure II - 38).

L'augmentation de la température de cure de 20 à 80°C provoque, pour les pâtes B40 et T1, une diminution faible du rapport Ca/Si et plus marquée du rapport Al/Si. Elle réduit également la dispersion des résultats d'analyse, ce qui pourrait indiquer une plus grande homogénéité des hydrates. L'enrichissement en silice des C-A-S-H témoigne d'un avancement plus grand de la réaction pouzzolanique.

Les résultats relatifs à la pâte T3 sont plus difficiles à exploiter en raison de la forte dispersion des données d'analyse, déjà observée dans le cas de la cure à 20°C. Comme pour les autres matériaux, le rapport Al/Si pourrait diminuer lorsque la température augmente.

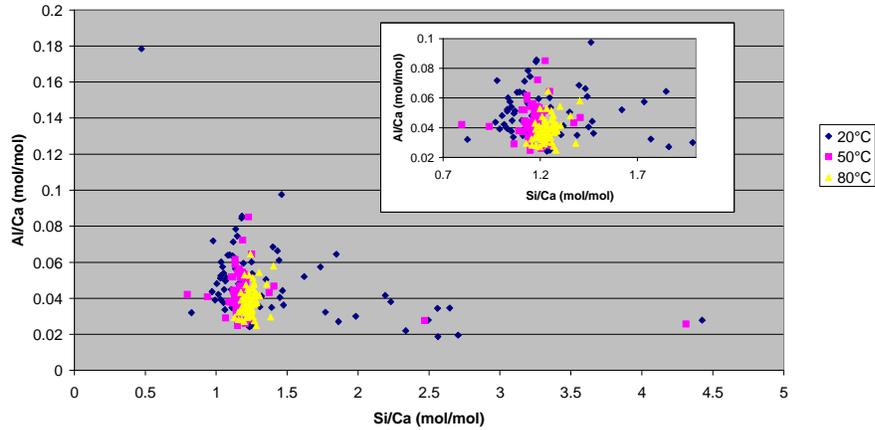


Figure II - 33 : Localisation des résultats de microanalyse EDS de la pâte de ciment B40 dans le plan défini par les rapports Si/Ca (mol/mol) et Al/Ca (mol/mol).

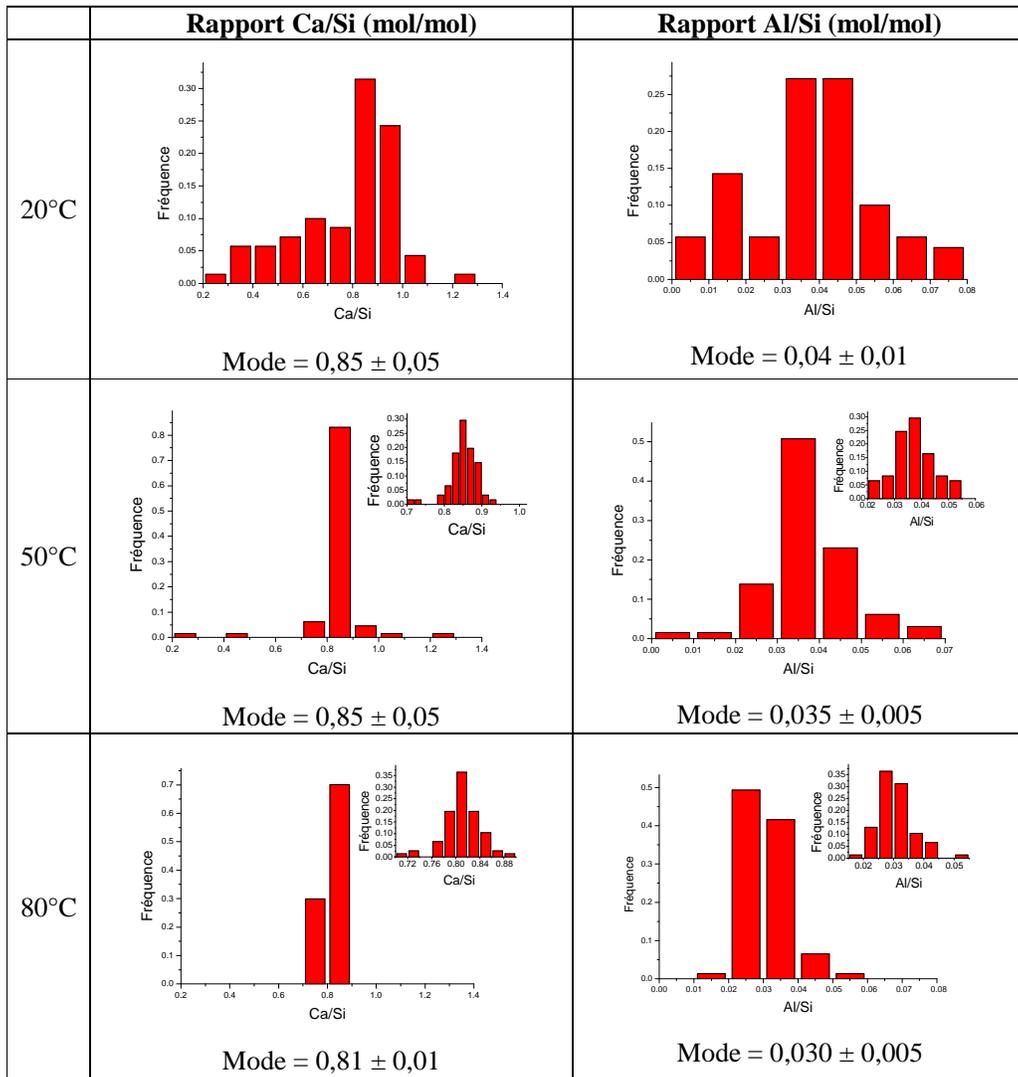


Figure II - 34 : Influence de la température de cure sur les rapports Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H de la pâte de ciment B40.

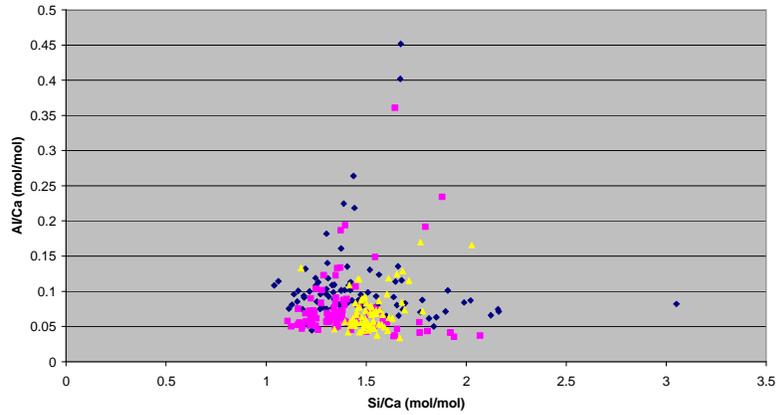


Figure II - 35 : Localisation des résultats de microanalyse EDS de la pâte de ciment T1 dans le plan défini par les rapports Si/Ca (mol/mol) et Al/Ca (mol/mol).

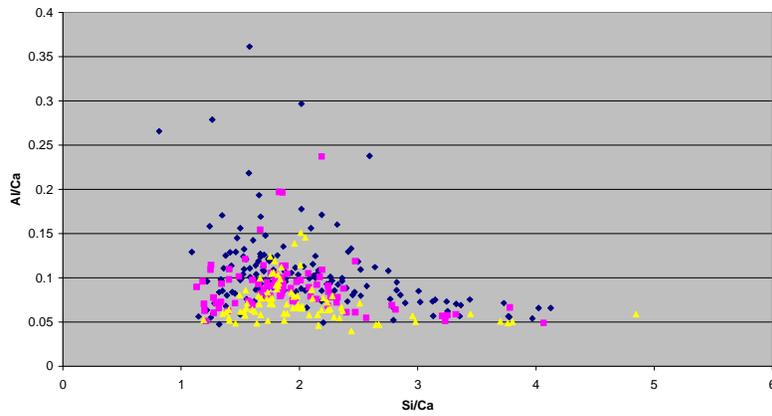


Figure II - 36 : Localisation des résultats de microanalyse EDS de la pâte de ciment T3 dans le plan défini par les rapports Si/Ca (mol/mol) et Al/Ca (mol/mol).

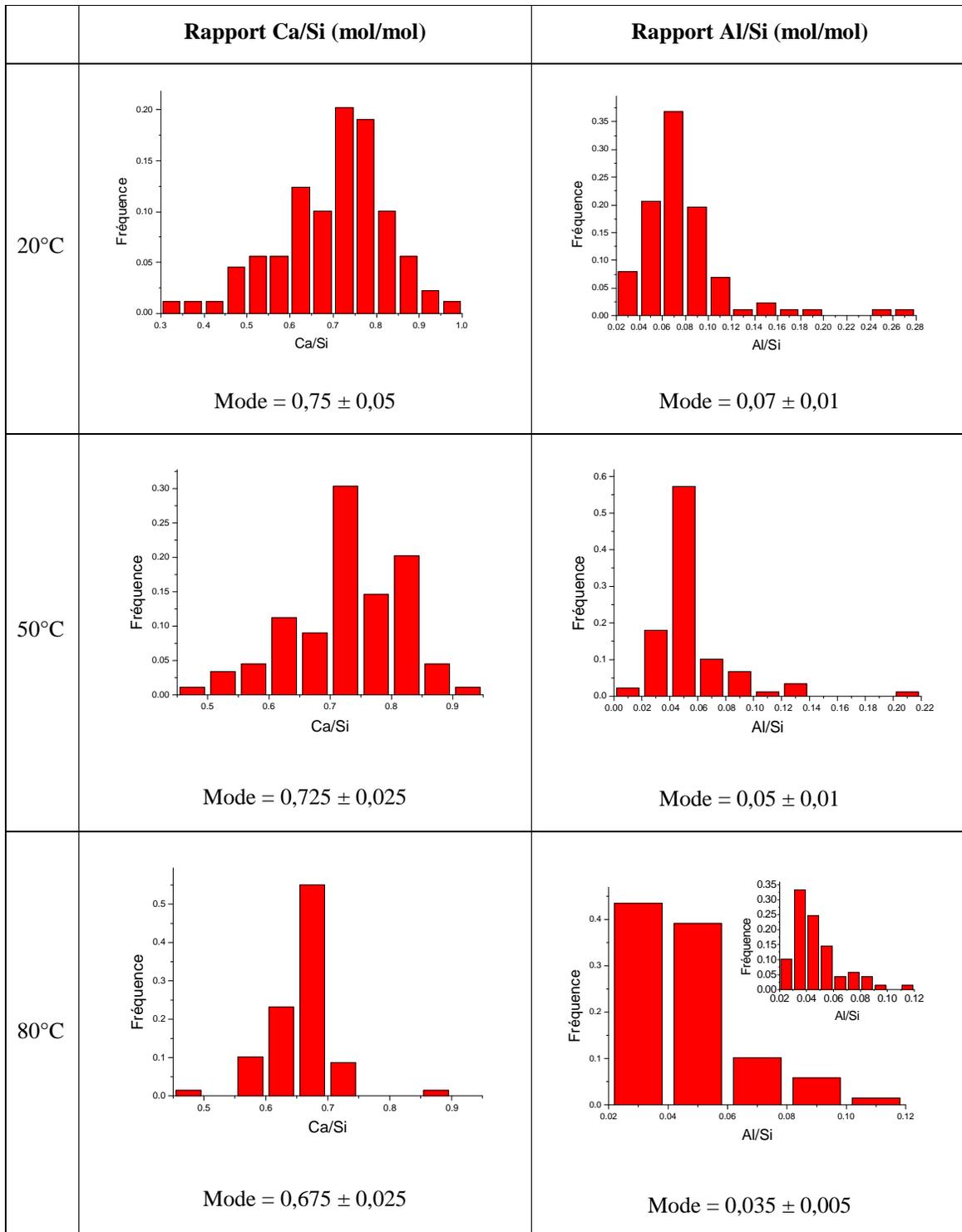


Figure II - 37 : Influence de la température de cure sur les rapports Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H de la pâte de ciment T1.

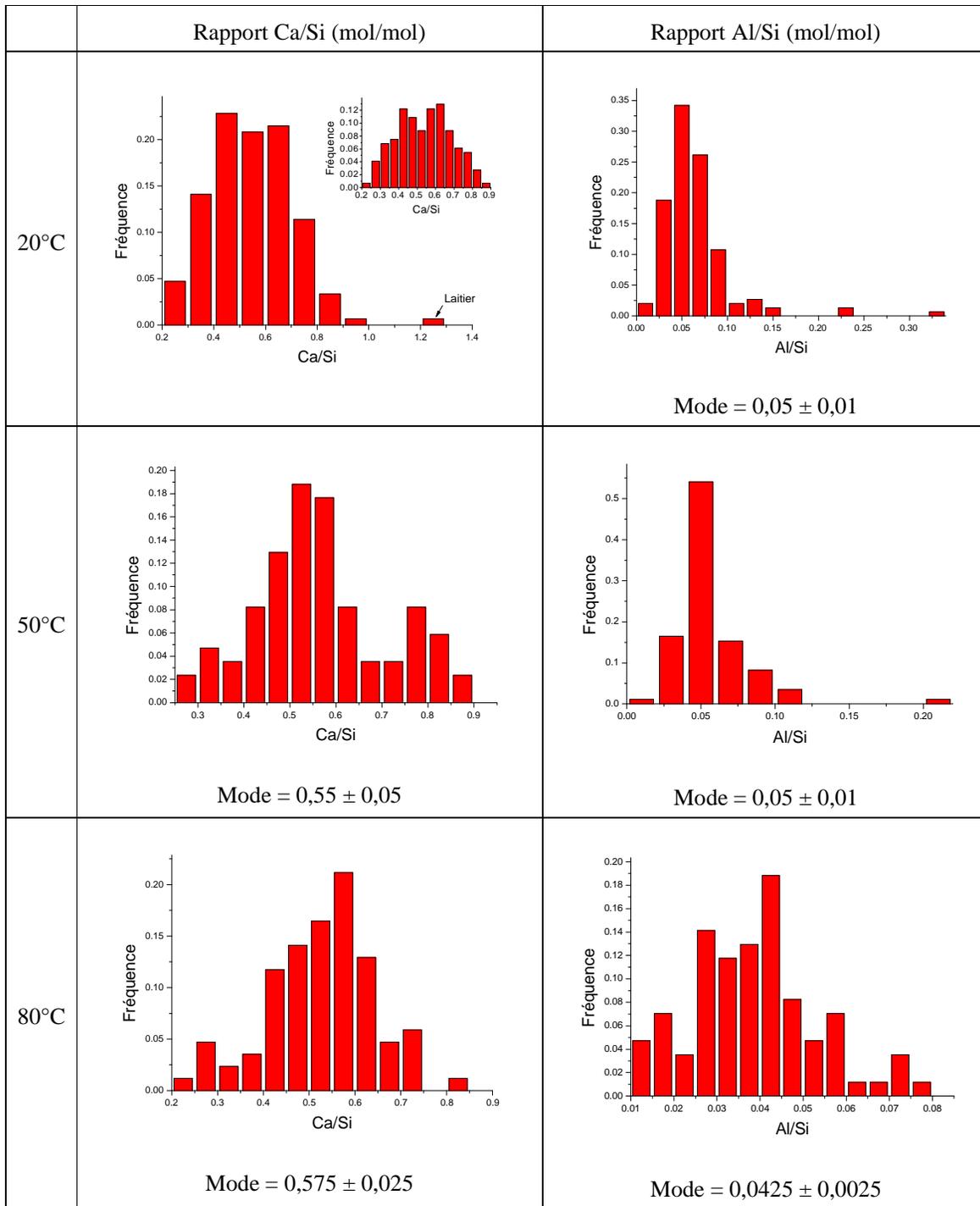


Figure II - 38 : Influence de la température de cure sur les rapports Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H de la pâte de ciment T3.

2.2.4 Influence de la température de cure sur la fraction d'eau liée des pâtes de ciment

La fraction d'eau liée des différentes pâtes de ciment a été estimée par analyse thermogravimétrique (*Tableau II - 18*). Alors que plusieurs résultats suggèrent qu'une élévation de la température de cure accroît le taux d'hydratation des pâtes (consommation du C₂S, disparition de la portlandite dans les pâtes B30 et T'2, précipitation accrue de portlandite dans le témoin), la fraction d'eau liée, pour une formulation donnée, semble diminuer faiblement quand la température augmente. Une hypothèse permettant de réconcilier les deux observations serait que les C-A-S-H formés à 50 ou 80°C contiennent moins d'eau que ceux précipités à 20°C.

Echéance	Température de cure	CEM I	B30	B40	T1	T'2	T3
3 mois	20°C	16,4	18,6	13,9	11,7	15,4	12,1
	50°C	16,3	17,0	15,6	11,4	14,1	11,2
	80°C	16,2	16,4	16,8	10,9	13,3	9,8
6 mois	20°C	17,4	19,8	17,3	14,7	17,3	14,4
	50°C	16,7	18,9	17,1	12,3	14,2	11,7
	80°C	16,2	16,5	17,0	12,9	15,9	11,2
12 mois	20°C	-	-	22,1	16,6	-	15,4
	50°C	-	-	20,1	15,1	-	13,7
	80°C	-	-	20,7	14,2	-	12,3

Tableau II - 18 : Influence de la température de cure sur la fraction d'eau liée des pâtes de ciment (%)

2.2.5 Influence de la température de cure sur le pH de la solution interstitielle des pâtes de ciment

Le pH de la solution interstitielle des pâtes de ciment a été estimé selon la méthode de la suspension. Les mesures ont été effectuées à 50 et 80°C avec une électrode de pH préalablement étalonnée avec des tampons portés à la même température (*Tableau II - 19*).

L'augmentation de la température de cure de 20 à 80°C entraîne une réduction du pH de la suspension cimentaire de 1,6 (témoin CEM I, 6 mois de cure) à 2,3 (pâte T3, 12 mois de cure) unités.

Dans le cas du témoin CEM I, les pH mesurés à 50 et 80°C sont en excellent accord avec les valeurs de référence données pour un tampon Ca(OH)₂ (pH = 12,6 à 20°C, pH = 11,7 à 50°C et pH = 11,0 à 80°C [DEA 99]). Ce résultat montre que, quelle que soit la température, c'est bien la portlandite qui contrôle le pH de la suspension à base de CEM I. Il valide par

ailleurs notre méthode de mesure du pH en température. La diminution de pH induite par la température a une double origine : une variation des coefficients d’activité (le pK_e de l’eau diminue avec la température de 14,17 à 20°C à 13,26 à 50°C et 12,60 à 80°C [DEA 99]), mais aussi une solubilité plus faible de la portlandite.

Echéance	Température de cure	CEM I	B30	B40	T1	T'2	T3
3 mois	20°C	-	-	11,7	11,1	-	11,6
	50°C	-	-	10,5	10,2	-	10,5
	80°C	-	-	9,4	9,3	-	9,4
6 mois	20°C	12,6	12,0	11,5	11,0	11,6	11,4
	50°C	11,7	10,9	10,3	10,0	10,6	10,3
	80°C	11,0	10,1	9,3	9,1	9,9	9,4
12 mois	20°C	-	-	11,5	11,1	-	11,6
	50°C	-	-	10,2	10,1	-	10,5
	80°C	-	-	9,3	9,1	-	9,3

Tableau II - 19 : Influence de la température de cure sur le pH de la solution interstitielle des pâtes de ciment

Dans le cas des matériaux bas pH, toutes les formulations conduisent à un pH inférieur à 11 dès lors qu’elles sont conservées à 50 ou 80°C. Comme à 20°C, c’est le liant ternaire T1 qui génère les pH les plus bas. La diminution de pH induite par la température résulte de la variation des coefficients d’activité (le pK_e de l’eau diminue avec la température de 14,17 à 20°C à 13,26 à 50°C et 12,60 à 80°C [DEA 99]), et de la diminution du rapport Ca/Si des hydrates avec la température due à un avancement plus grand de la réaction entre les C-A-S-H et la silice résiduelle.

Le pH des solutions interstitielles n’évolue que très faiblement entre les échéances 3, 6 et 12 mois.

2.2.6 Influence de la température de cure sur la composition de la solution interstitielle des pâtes de ciment

La composition de la fraction liquide des suspensions recueillie après filtration à l’issue des 24 heures d’agitation a été analysée par ICP (*Tableau II - 20 et Figures II – 39 à II - 44*).

Comme précédemment, la cohérence des résultats (prise en compte de toutes les espèces majeures et justesse des mesures) a été évaluée par comparaison du pH mesuré expérimentalement avec celui calculé à l’aide du logiciel JChess en prenant comme seules données d’entrée les concentrations de Ca, Al, Si, S, Na et K mesurées expérimentalement et la température (ajustement de la concentration d’ions hydroxyde pour assurer

l’électroneutralité). Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont en général en bonne adéquation (écart de pH $\leq 0,2$ unités pour 27 des 36 analyses réalisées sur des matériaux conservés en température – différences plus importantes pour certains échantillons B40 et T3). Le protocole expérimental utilisé (filtration à chaud des suspensions avec acidification immédiate pour éviter la re-précipitation lors du refroidissement) apparaît donc satisfaisant.

Echantillon	Echéance	Cure	Ca	Si	S	Na	K	Al	pH mesuré	pH calculé*
CEM I	6 mois	20°C	25,7	0,0	0,1	2,2	1,7	-	12,6	12,8
		50°C	18,3	0,0	0,3	2,5	1,9	0,05	11,7	11,8
		80°C	12,8	0,0	0,9	2,7	2,1	0,02	11,0	11,0
B30	6 mois	20°C	5,1	0,3	0,4	1,5	1,2	-	12,0	12,2
		50°C	6,6	0,3	6,1	2,3	2,0	0,03	10,9	10,9
		80°C	6,2	0,2	7,2	2,6	2,7	0,02	10,1	10,0
B40	3 mois	20°C	9,6	0,7	5,3	3,6	2,9	0,04	11,7	12,2
		50°C	8,7	0,7	9,3	2,6	2,1	0,01	10,5	10,6
		80°C	8,4	1,4	9,5	2,7	2,2	0,01	9,4	9,7
	6 mois	20°C	4,1	1,1	2,7	1,5	0,8	-	11,5	11,7
		50°C	9,2	0,8	9,6	2,5	1,9	0,03	10,3	10,6
		80°C	9,1	1,5	9,9	2,7	2,4	0,02	9,3	9,9
	12 mois	20°C	4,0	0,8	2,5	1,4	0,8	0,04	11,5	11,7
		50°C	8,0	0,8	9,1	2,4	1,9	0,00	10,2	10,4
		80°C	10,4	0,7	11,9	2,3	1,6	0,02	9,3	9,3
T1	3 mois	20°C	12,0	0,9	9,8	4,4	3,7	0,02	11,1	12,1
		50°C	7,0	1,6	7,5	2,4	1,6	0,03	10,2	10,4
		80°C	6,3	2,6	7,3	2,6	1,8	0,00	9,3	9,4
	6 mois	20°C	3,2	2,1	3,2	1,9	1,1	-	11,0	11,0
		50°C	6,0	2,0	6,6	2,2	1,4	0,01	10,0	10,1
		80°C	6,5	3,0	7,4	2,5	1,7	0,00	9,1	9,3
	12 mois	20°C	4,2	1,2	4,5	1,9	1,1	0,01	11,1	11,2
		50°C	6,8	1,5	7,6	2,1	1,5	0,00	10,1	10,0
		80°C	7,1	2,2	8,5	2,5	1,7	0,00	9,1	9,2
T'2	6 mois	20°C	3,7	0,5	3,2	1,8	1,1	-	11,6	11,6
		50°C	7,2	0,5	7,6	2,2	1,6	0,03	10,6	10,6
		80°C	8,4	0,4	10,0	3,1	2,5	0,05	9,9	9,8
T3	3 mois	20°C	8,3	0,5	18,4	3,9	3,3	0,04	11,6	2,1
		50°C	5,4	1,1	7,1	2,3	1,3	0,06	10,5	7,9
		80°C	5,1	2,3	6,5	2,4	1,4	0,01	9,4	8,8
	6 mois	20°C	3,6	0,9	2,9	2,0	1,0	-	11,4	11,6
		50°C	4,5	1,3	5,4	2,0	1,0	0,01	10,3	9,8
		80°C	5,1	2,3	5,6	2,2	1,2	0,01	9,4	9,5
	12 mois	20°C	4,1	0,6	3,4	1,8	0,8	0,03	11,6	11,6
		50°C	5,2	0,7	5,4	2,0	1,1	0,02	10,5	10,5
		80°C	5,3	1,9	6,1	2,3	1,1	0,00	9,3	9,4

* pH calculé à l’aide du logiciel JChess v2.0 (base de données en annexe 4) – Données d’entrée : concentrations mesurées en Ca, Al, Si, S, Na, K et Al, calcul du pH d’équilibre en ajustant la concentration en ions [OH] pour assurer l’électroneutralité de la solution – Précipitation désactivée

Tableau II - 20 : Composition de la solution des suspensions cimentaires (concentrations en mmol/L)

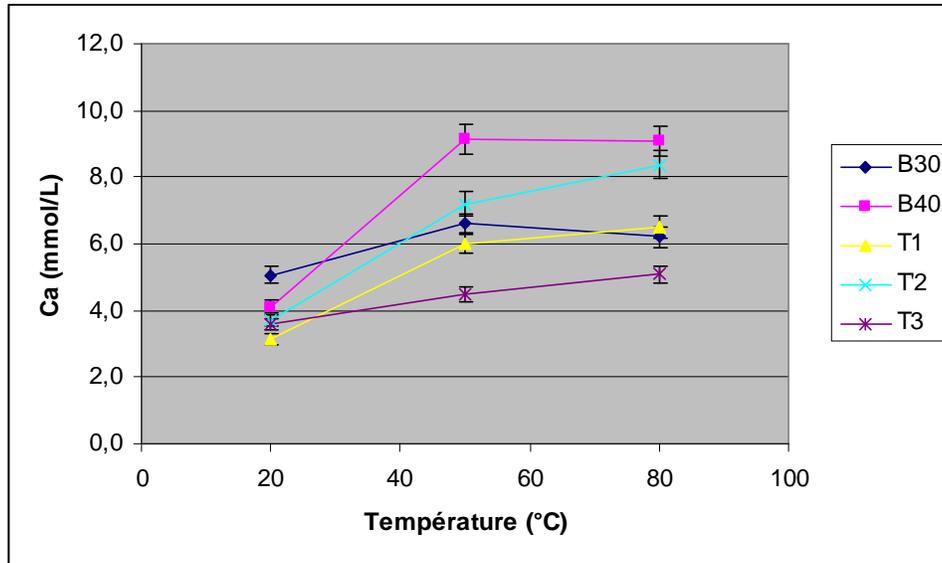


Figure II - 39 : Evolution de la concentration en calcium en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois)

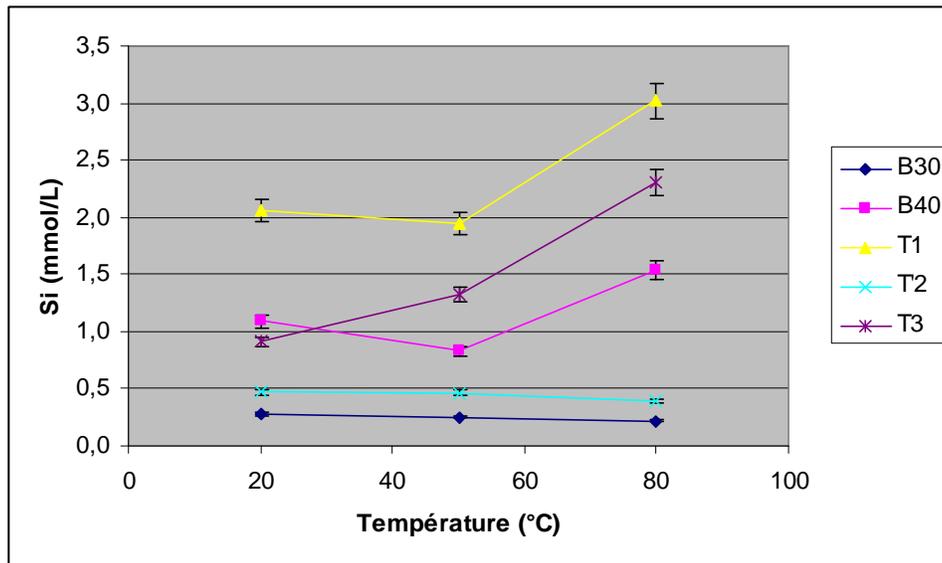


Figure II - 40 : Evolution de la concentration en silicium en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois)

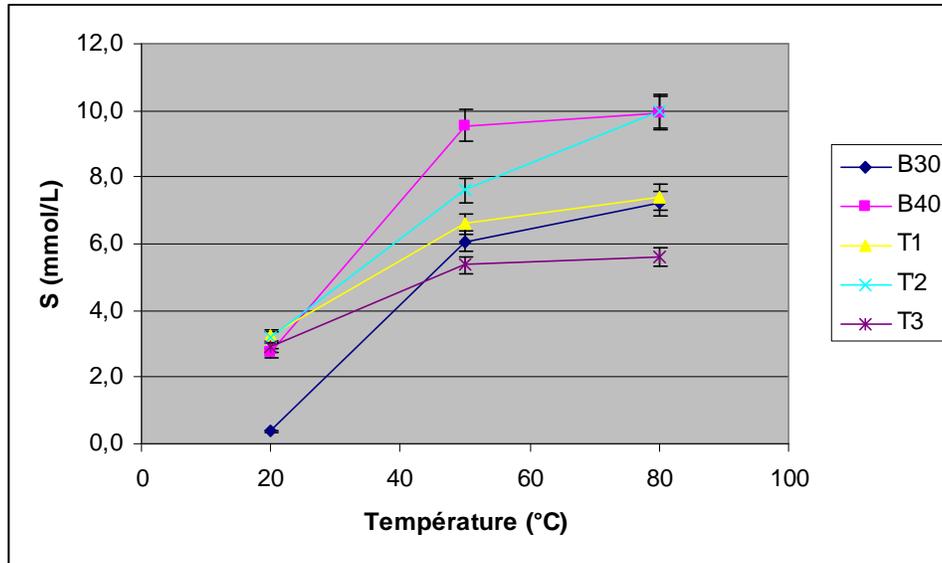


Figure II - 41 : Evolution de la concentration en sulfate en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois)

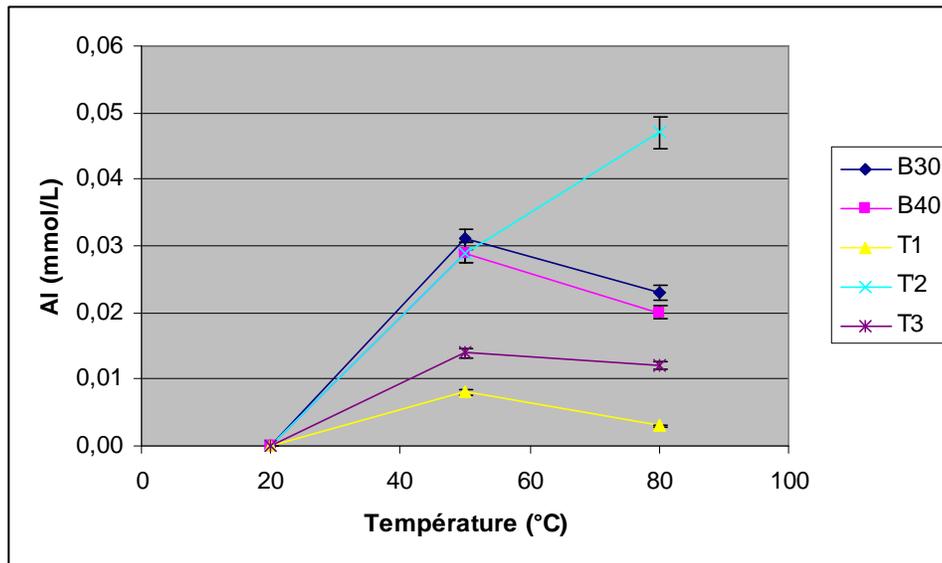


Figure II - 42 : Evolution de la concentration en aluminium en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois)

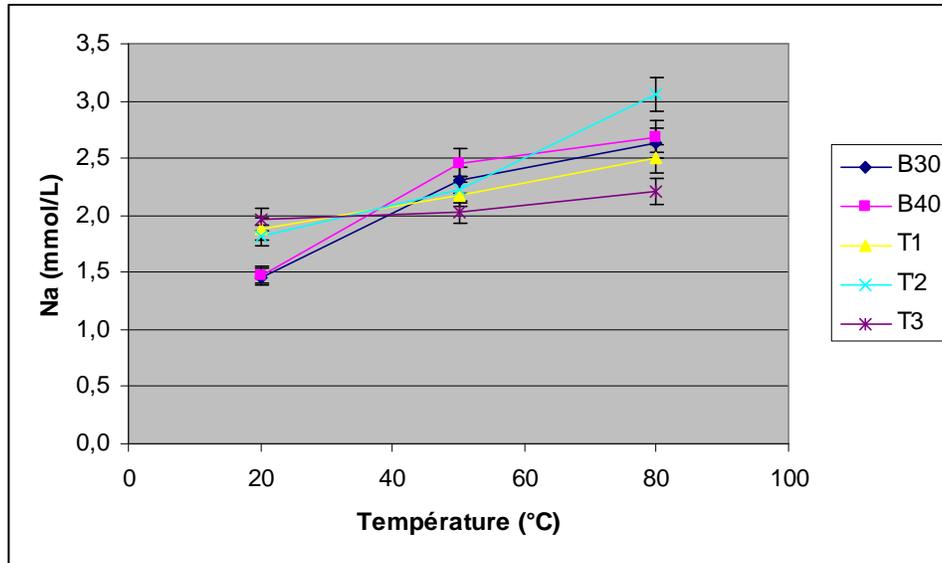


Figure II - 43 : Evolution de la concentration en sodium en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois)

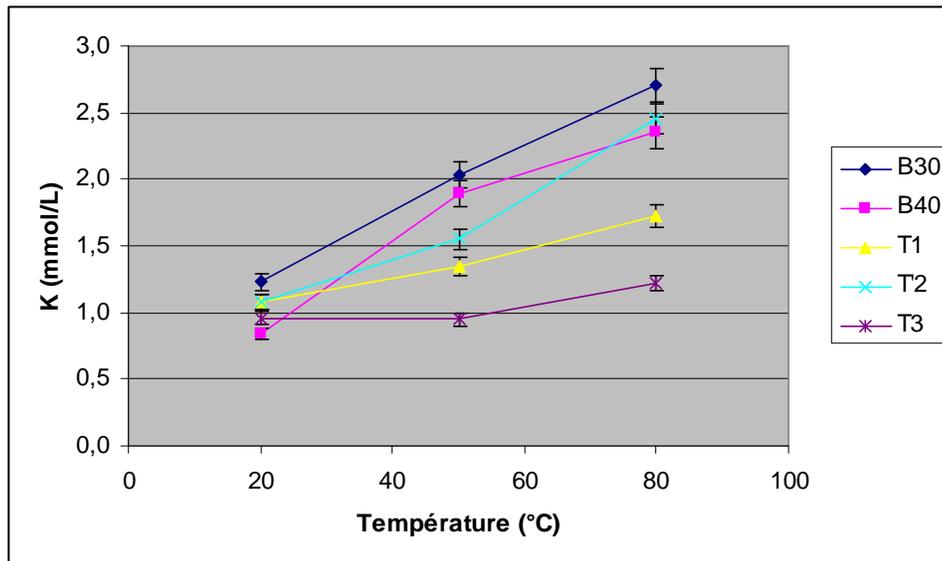


Figure II - 44 : Evolution de la concentration en potassium en solution en fonction de la température de cure (échéance de 6 mois)

Pour toutes les formulations, l'augmentation de la température de cure des pâtes de ciment provoque une forte augmentation de la concentration de sulfates dans la solution. L'analyse minéralogique du solide a déjà révélé la disparition de l'ettringite dans les

échantillons conservés à 50 et 80°C, sans re-précipitation de phases sulfatées (voir paragraphe 2.2.2). Plusieurs hypothèses ont été émises quant à la localisation des sulfates :

- présence sous forme dissoute dans la solution interstitielle,
- adsorption sur les C-A-S-H,
- dans le cas du CEM I, insertion dans la structure de la katoïte silicatée.

La fraction de sulfates solubles peut être quantifiée à partir des analyses de solutions pour les différents matériaux (*Tableau II - 21*). Il apparaît que cette valeur est toujours inférieure à 100%, ce qui montre qu’une partie des sulfates reste bien dans la phase solide, malgré la disparition de l’ettringite. De plus, la fraction relâchée par les pâtes de liant bas pH est très supérieure à celle du témoin, ce qui peut avoir plusieurs origines :

- l’absence de katoïte silicatée dans les matériaux bas pH,
- le rapport Ca/Si plus faible des C-A-S-H qui les constituent. Il a en effet été montré qu’à 20°C et 85°C, la capacité de sorption des sulfates par ces hydrates augmente avec leur rapport Ca/Si [BAR 02].

Température de cure	CEM I	B30	B40	T1	T’2	T3
20°C	0,4	1,9	15,7	23,3	26,7	37,4
50°C	0,9	30,8	54,0	46,0	61,6	67,0
80°C	3,1	35,6	56,1	52,1	82,4	69,7

Tableau II - 21 : Fraction de sulfates relâchée en solution (%) par les pâtes de ciment âgées de 6 mois

Pour les autres espèces ioniques, une tendance à l’augmentation est observée pour l’ensemble des concentrations. Elle pourrait résulter d’une variation des coefficients d’activité.

3 Conclusion

Ce chapitre révèle l’influence de la température (20, 50 ou 80°C) sur l’hydratation de liants bas pH préparés à partir de mélanges binaires (CEM I / fumée de silice) ou ternaires (CEM I / fumée de silice / cendres volantes ou laitier) dont les compositions sont rappelées dans le *Tableau II - 3*. Par rapport aux études antérieures, une attention particulière a été portée à la bonne dispersion de la fumée de silice au sein des matériaux, qui constitue la principale difficulté lors de leur élaboration.

- **Minéralogie**

Les **hydrosilicates de calcium hydratés** constituent l’hydrate principal des pâtes de liant bas pH. Ils se présentent sous une forme mal cristallisée pour les trois températures de cure étudiées. Ils sont caractérisés par un fort enrichissement en silice (rapports Ca/Si estimés respectivement à 0,75 et 0,85 pour les pâtes T1 et B40 conservées 6 mois à 20°C, au lieu de $\approx 1,7$ pour un matériau de référence à base de CEM I). Ils incorporent également de l’aluminium dans leur structure par un mécanisme de substitution d’une partie des tétraèdres de silicates par des aluminates (rapports Al/Si respectivement de 0,07 et 0,04 pour les pâtes T1 et B40 conservées 6 mois à 20°C). L’augmentation de la température de cure de 20 à 80°C pourrait diminuer légèrement leurs rapports Ca/Si et Al/Si (pâtes T1 et B40) par suite d’un plus grand avancement de la réaction pouzzolanique.

D’autres hydrates sont également observés dans certaines pâtes de liant bas pH, mais en teneur beaucoup plus faible.

- L’**ettringite** est présente dans tous les matériaux conservés à 20°C, mais déstabilisée par une augmentation de la température de cure de 20°C à 50°C (pâtes T1, T’2 et T3) ou 80°C (pâte B30). Cette disparition de l’ettringite ne s’accompagne d’aucune autre précipitation de phase sulfatée, ce qui indique que les sulfates sont en partie adsorbés sur les C-A-S-H et dissous dans la solution interstitielle des matériaux bas pH conservés en température.
- L’existence d’une phase de type **hydrotalcite** est suspectée dans les pâtes contenant du laitier, mais seulement lorsqu’elles sont conservées à 20°C.
- De la **portlandite** est détectée dans les pâtes T’2 et B30 les moins dosées en fumée de silice après 3 ou 6 mois de conservation à 20°C. L’augmentation de la température de

cure permet cependant la consommation totale de cette phase par la réaction pouzzolanique aux deux échéances considérées pour toutes les formulations étudiées.

- ***Cinétique***

L'hydratation des liants bas pH est accélérée par une augmentation de la température de cure, ce qui se traduit, à la première échéance de caractérisation (3 mois), par :

- une diminution de la quantité résiduelle de C_2S dans les pâtes,
- la disparition de la portlandite dans les pâtes B30 et T'2 par suite du développement de la réaction pouzzolanique,
- un enrichissement en silice des hydrosilicates de calcium et une diminution de leur rapport Al/Si.

Pour une température de cure donnée, les évolutions subies par les matériaux (minéralogie, pH de la solution interstitielle) entre les échéances de 3 et 12 mois restent faibles. On observe toutefois certaines hétérogénéités (principalement la présence de phases anhydres) dans les solides, particulièrement à 20°C mais beaucoup moins à partir de 50°C, indiquant qu'une évolution des systèmes est encore possible.

- ***Solution interstitielle***

Par rapport à la pâte témoin CEM I, le pH des solutions interstitielles des pâtes de liants bas pH est plus faible d'au moins une unité. Cette diminution du pH est concomitante d'une diminution de la concentration en calcium et d'une augmentation des concentrations en sulfates et silice dans la solution interstitielle. Le pH et les concentrations en calcium et silice sont gouvernés par la solubilité du C-A-S-H. Quand à la concentration en sulfate, elle est gouvernée par la solubilité de l'ettringite ainsi que par l'adsorption sur le C-A-S-H. La fraction des alcalins relâchés par les pâtes de liant bas pH est inférieure à celle de la référence à base de CEM I et apparaît minimale pour la formulation T1. Les alcalins sont donc mieux retenus par les liants bas pH que par un ciment conventionnel sûrement à cause de la concentration d'équilibre en calcium plus faible des C-A-S-H présents dans les liants bas pH, mais aussi peut-être en raison de la rétention par d'autres phases comme la fumée de silice.

L'augmentation de la température de cure des pâtes de liant bas pH a pour principal effet une forte augmentation de la concentration en sulfates suite à la dissolution de

l'ettringite sans précipitation d'une autre phase sulfatée. Pour une formulation donnée, à l'échéance de 6 ou 12 mois, les concentrations des alcalins augmentent faiblement, de même que celle du calcium.

- *Sélection d'une formulation*

L'amélioration de la dispersion de la fumée de silice au sein des matériaux pouvait laisser espérer une limitation possible de son dosage dans les liants bas pH. La tentative de réduction de sa teneur de 40 % à 30% dans les liants binaires n'est cependant pas concluante : les pâtes les moins dosées contiennent de la portlandite résiduelle à l'échéance de 6 mois (cure à 20°C).

En conclusion, du point de vue de la chimie, c'est le liant ternaire T1 (CEM I / fumée de silice / cendres volantes) qui semble le plus prometteur : il génère le plus faible pH de solution interstitielle et minimise la fraction d'alcalins relâchés en solution.

CHAPITRE III

**Caractérisation des pâtes B40 et T1 âgées de 6
mois par RMN de l'aluminium et du silicium**

1 Introduction

Les caractérisations précédentes ont montré que les C-A-S-H constituent le principal hydrate des matériaux bas pH. La diffraction des rayons X, utilisée en première approche, est mal adaptée pour les caractériser en raison de leur caractère nano-cristallin. Ainsi, les pics relatifs aux C-A-S-H sur les diffractogrammes des figures II – 28 à II – 32 (chapitre II) sont larges, mal résolus et ne présentent aucune évolution en fonction de la température de conservation des échantillons. Or il est connu, dans le cas du ciment Portland ou de ciments composés (CEM I + cendres volantes), que l'augmentation de la température modifie la structure des C-S-H en provoquant un allongement des chaînes de silicates [GIR 07a, GIR07b, GIR 10, MAS 93]. La RMN haute résolution en rotation à l'angle magique est l'un des rares outils fournissant des informations sur la structure locale des C-S-H [AND 03, AND 04, AND 06, BRU 04, CON 95, FAU 99, GRU 89, KLU 96, NON 98, SKI 08, SUN 06]. Nous avons donc tenté de l'utiliser pour caractériser les pâtes de ciment B40 et T1 après 6 mois de conservation à 20°C, 50°C et 80°C. Les principes de cette technique sont rappelés en annexe 5.

1.1 Etude par RMN de ^{27}Al

^{27}Al est un noyau de spin 5/2 naturellement abondant qui possède un rapport gyromagnétique élevé, ce qui lui confère une bonne détectabilité en RMN. Cependant, l'analyse des spectres RMN MAS ^{27}Al est rendue complexe par l'élargissement quadripolaire qui peut entraîner un recouvrement des raies de résonance lorsque plusieurs sites sont présents. La résolution peut être améliorée en utilisant un champ magnétique élevé et une haute fréquence de rotation. L'information principale provenant du déplacement chimique de l'aluminium concerne la coordinence. Il est possible de distinguer les environnements tétraédriques (déplacements compris entre 50 et 100 ppm), pentaédriques (30 à 40 ppm) et octaédriques (-10 à 20 ppm). Le *Tableau III - 1* dresse un récapitulatif des déplacements chimiques des principales phases aluminates susceptibles d'être rencontrées dans nos systèmes.

Phase	Déplacement chimique	Type de site, référence
Al dans alite, bélite	86 ppm	[SKIB 94]
Al dans C ₃ A	81 ppm	[SKIB 93]
C-A-S-H	72 ppm	Al[IV] en Q ₂ [Chen 2007] ou Al[IV] en Q _{2p} avec compensation par Al[V] ou Al[VI] dans l'interfeuillelet [SUN 06]
	67 ppm	Al [IV] en Q _{2p} avec compensation de charge par Ca ²⁺ dans l'interfeuillelet – site tétraédrique
	60 ppm	Al [IV] en Q ₃ - Site tétraédrique
	33 ppm	Al[V]* – faible intensité – site pentaédrique
	9,5 ppm	Al[VI]* – site octaédrique (pour Chen, correspond à une phase AFm [CHE 07])
	3,5 ppm	Al[VI] – site octaédrique
Mullite	56 ppm	Site tétraédrique (signal principal) [HE 03]
	-2 ppm	Site octaédrique
Ettringite	13 ppm	[SKI 93]
Katoite silicatée	12 ppm	signal principal [PEN 08]
	4 ppm	
Monosulfoaluminate de calcium hydraté ou autres phases AFm (comme le sel de Friedel ou C ₄ AH ₁₃)	10,2 ppm	Site octaédrique [SKI 93]
AH ₃	8,1 ppm	signal principal [PEN 08]
	-1,6 ppm	Intensité plus faible
Hydroxyde d'aluminium amorphe ou aluminat de calcium hydraté produit comme phase séparée ou comme précipité nanostructuré à la surface des C-S-H	5 ppm	Dégradation vers 70 – 90°C [AND 06]

* Al[V] et Al[VI] participent à la compensation de la charge de surface négative du C-A-S-H.

Tableau III - 1 : Déplacement chimique de l'aluminium présent dans les phases cimentaires d'intérêt pour nos systèmes

1.2 Etude par RMN de ²⁹Si

²⁹Si est un noyau de spin ½, très peu abondant naturellement (4,7%), avec un faible rapport gyromagnétique γ . Il présente donc une faible sensibilité en RMN. De plus, il possède un temps de relaxation relativement long (pouvant atteindre plusieurs centaines de secondes selon les cas), si bien que des durées d'enregistrement longues (plusieurs heures, voire plusieurs jours) sont nécessaires pour obtenir un rapport signal / bruit exploitable.

La RMN du ²⁹Si se caractérise par la séparation très nette des diverses contributions dues aux différents degrés de connectivité des tétraèdres de silicates. Les unités silicatées sont

représentées par le symbole Q_n , où Q représente un tétraèdre de silicate et n son degré de connectivité, c'est-à-dire le nombre d'autres unités Q liées au tétraèdre SiO_4 considéré. Ainsi Q_0 représente l'anion orthosilicate monomère SiO_4^{4-} , Q_1 un tétraèdre en bout de chaîne, Q_2 un groupement interne à une chaîne... (Figure III - 1).

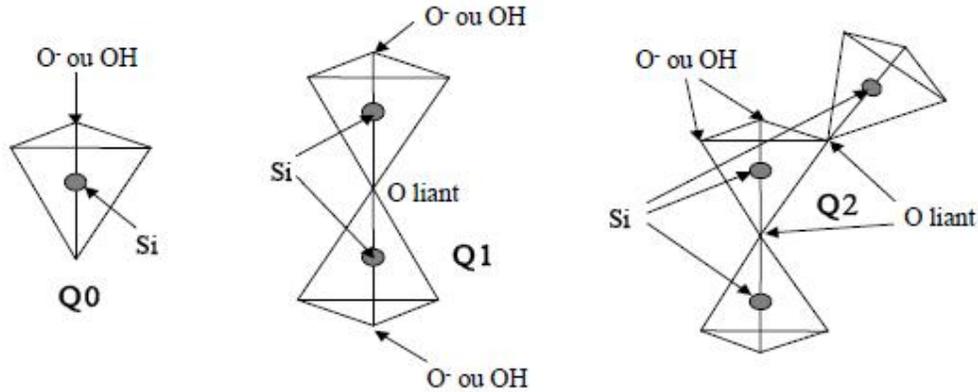


Figure III - 1 : Illustration des degrés de connectivité des tétraèdres de silicates [VIA 00]

La gamme de déplacements chimiques des silicates en phase solide se situe entre -60 et -120 ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS), choisi comme composé de référence. Il est possible de définir des subdivisions de cette gamme selon le degré de connectivité des tétraèdres de silicates [ENG 87] (Figure III - 2). Le blindage des noyaux mis en jeu augmente avec leur degré de connectivité. Parallèlement, la largeur des raies augmente avec la valeur de n.

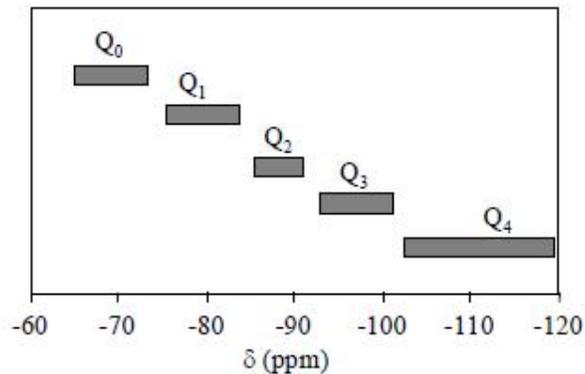


Figure III - 2 : Déplacement chimique des tétraèdres de silicates en fonction de leur degré de connectivité [ENG 87]

Si l'on suppose que les C-S-H possèdent une structure de type tobemorite, les silicates peuvent occuper quatre positions différentes au sein de ces hydrates (*Figure III - 3*) :

- Q_1 : silicate de bout de chaîne,
- Q_2 : silicate non pontant dans une chaîne,
- Q_{2p} : silicate pontant (jonction de deux Q_2) dans une chaîne,
- Q_3 : silicate pontant lié à un autre silicate pontant en vis-à-vis dans l'interfeuillet.

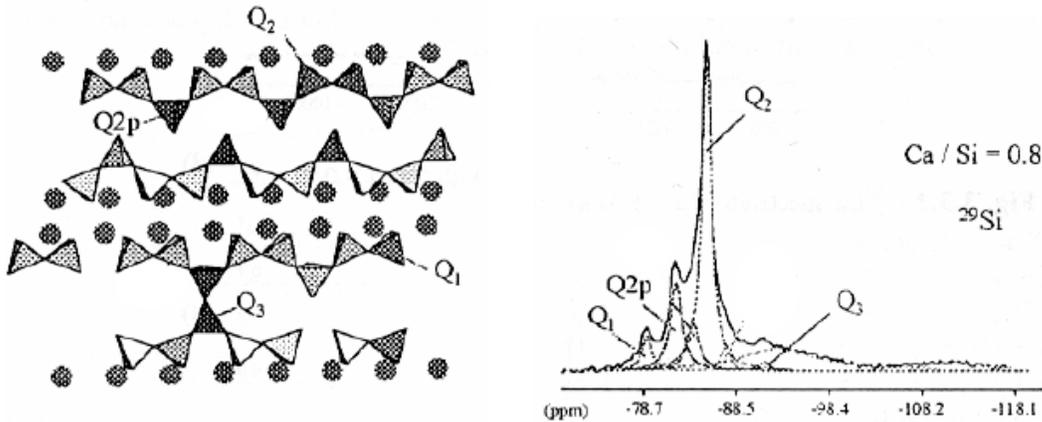
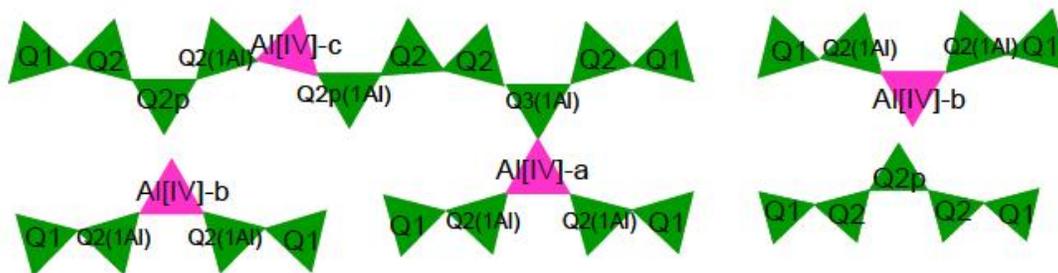


Figure III - 3 : Localisation des tétraèdres de silicates dans la structure des C-S-H et spectre RMN MAS ^{29}Si correspondant [KLU 96]

Dans les C-A-S-H, les déplacements chimiques des silicates directement voisins des aluminates sont modifiés [ENG 87] :

- augmentation de 3 à 5 ppm du déplacement chimique d'un silicate voisin d'un aluminate, qui est alors noté $Q_n(1Al)$,
- augmentation de 10 ppm environ du déplacement chimique d'un silicate voisin de deux aluminates, qui est alors noté $Q_n(2Al)$.

La *Figure III - 4* récapitule les différentes localisations de silicates observées par Chen dans les C-A-S-H et les déplacements chimiques associés [CHE 07].



Site	Q ₁	Q ₂ (1Al)	Q _{2p}	Q ₂	Q ₃ (1Al)	Q ₃
δ (ppm)	[-80 ; -79]	[-82 ; -81]	[-83 ; -82]	[-86 ; -85]	[-90 ; -89]	[-93 ; -91]

Figure III - 4 : Schéma de chaînes d'aluminosilicates finies dans une structure de C-A-S-H (les plans de calcium ne sont pas représentés) – Représentation des différentes localisations des silicates et déplacements chimiques associés [CHE 07]

Le recouvrement des raies de résonance de déplacements chimiques proches rend difficile l'identification des différents sites silicatés. Les spectres de RMN ne sont pas exploitables sans une idée assez précise de la structure à courte distance du matériau. Pour interpréter nos résultats, nous avons repris la démarche proposée par Chen [CHE 07] : les spectres de RMN de l'aluminium sont d'abord analysés, ce qui permet d'émettre une hypothèse sur la structure des C-A-S-H. Celle-ci est ensuite utilisée pour interpréter les spectres de RMN du silicium.

2 Analyse des spectres de RMN de l'²⁷Al

2.1 Conditions d'acquisition et de traitement des spectres

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE II 800 MHz au Centre Commun de Mesures RMN de Lille 1. Les conditions d'acquisition sont les suivantes :

- sonde de 3,2 mm,
- vitesse de rotation de 24 kHz,
- séquence d'impulsion « zg » (observation directe),
- durée d'impulsion = 1 μs,
- délai de recyclage = 1 s,
- nombre de scans = 2048,

- référence externe : solution de AlCl_3 1 mol/L

Le dépouillement des spectres est réalisé avec le logiciel Dmfit [MAS 02].

2.2 Pâte de liant B40

La Figure III - 5 présente les spectres relatifs à la pâte de ciment B40 après 6 mois de conservation à 20°C, 50°C et 80°C.

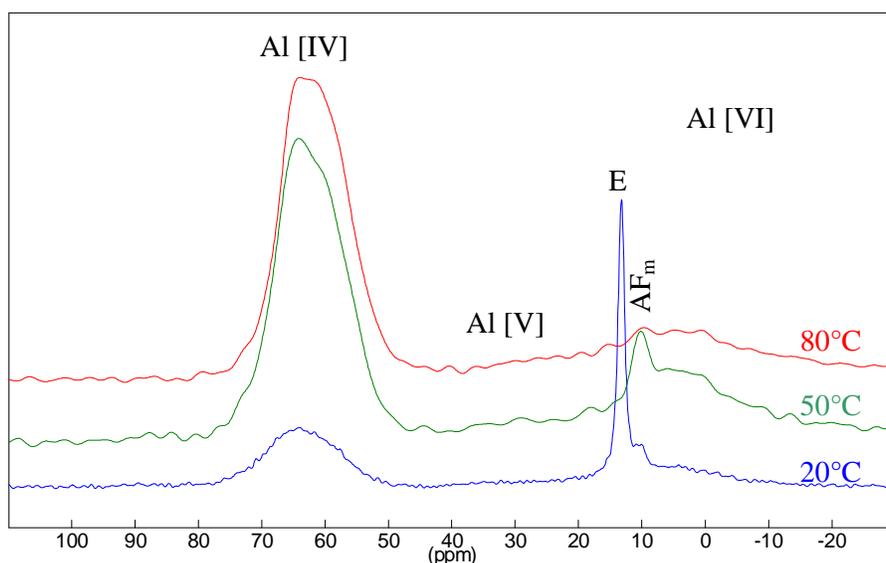


Figure III - 5 : Spectre ^{27}Al MAS-RMN de la pâte de ciment B40 après 6 mois de conservation à 20°C, 50°C ou 80°C (Al[IV] : Al en site tétraédrique, Al[V] : Al en site pentaédrique, Al[VI] : Al en site octaédrique, E : ettringite)

La disparition de l'ettringite pour les températures de cure de 50 et 80°C apparaît de façon évidente. Ce résultat est en accord avec les caractérisations par diffraction des rayons X précédemment présentées. Par ailleurs, une composante est clairement observée pour un déplacement chimique de 10,1 ppm dans les échantillons conservés à 20 et 50°C. Selon la bibliographie, un tel déplacement est caractéristique de l'aluminium en site octaédrique dans une phase AFm [SKI 93]. Ce type de phase n'a pas été détecté par diffraction des rayons X, vraisemblablement parce que cette méthode est moins sensible que la RMN de l' ^{27}Al .

La pâte B40 semble donc contenir en faible quantité une phase AFm, peut-être de l'hémicarboaluminate résultant d'un début de carbonatation, ou de la réaction des carbonates du ciment. L'hémicarboaluminate est instable au-dessus de 50°C [MAT 07], ce qui expliquerait sa disparition dans l'échantillon conservé à 80°C.

Pour aller plus loin dans l'interprétation des résultats, une décomposition des spectres a été réalisée. La *Figure III - 6* présente à titre d'exemple le spectre simulé à partir de 7 composantes pour la pâte B40 conservée à 20°C. Toutes les décompositions sont données en annexe 6, ainsi que leurs principaux paramètres (position des raies, modèle de pic, largeur à mi-hauteur, intensité, pourcentage dans la décomposition).

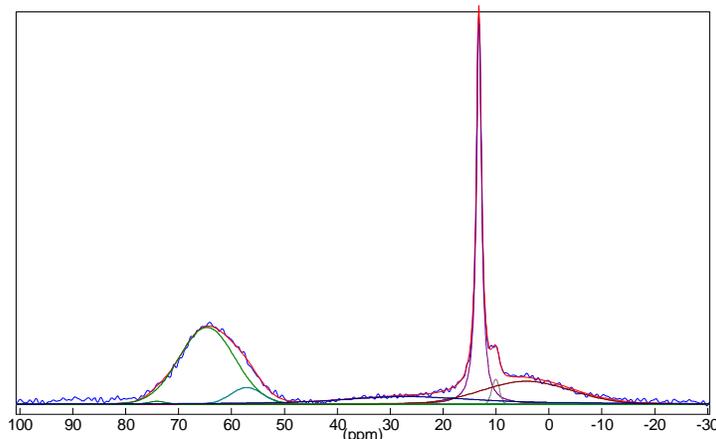


Figure III - 6 : Décomposition du spectre ^{27}Al MAS-RMN de la pâte de ciment B40 après 6 mois de conservation à 20°C (en rouge : spectre simulé, en bleu : spectre expérimental)

Le *Tableau III - 2* récapitule la répartition des différents sites de l'aluminium en fonction de la température.

Déplacement (ppm)	Température (°C)			Attribution des pics
	20	50	80	
72 - 74,1 ppm	< 1	2	2	C-A-S-H Al[IV] en site Q_2
64,4 - 64,6 ppm	38	41	32	C-A-S-H Al[IV] en site Q_{2p}
57,1 - 59 ppm	5	23	41	C-A-S-H Al[IV] en site Q_3
29,3 - 30,3 ppm	10	4	5	C-A-S-H Al[V]
13,2 ppm	26	0	0	ettringite
10,1 - 10,2 ppm	2	2	0	AFm
4,3 - 5,4 ppm	18	28	20	C-A-S-H Al[VI] site octaédrique

Tableau III - 2 : Répartition des différents sites de l'aluminium (%) dans la pâte de ciment B40 en fonction de sa température de cure

Aucun signal caractéristique de la gibbsite n'est observé à 8,1 ppm. En revanche, la présence d'un hydroxyde d'aluminium amorphe (pic à 5 ppm) ne peut être exclue. Son identification reste délicate dans la mesure où sa raie de résonance se superpose avec celle de l'aluminium en site octaédrique dans les C-A-S-H. Dans la suite, nous n'avons attribué la composante à 4,5 – 5,4 ppm qu'aux seuls C-A-S-H.

Le *Tableau III - 3* et la *Figure III - 7* renseignent sur la répartition des différents sites de l'aluminium dans les C-A-S-H.

Déplacement (ppm)	Température (°C)			Attribution des pics
	20	50	80	
72 – 74,1 ppm	< 1	2	2	C-A-S-H Al[IV] en site Q ₂
64,4 - 64,6 ppm	53	41	32	C-A-S-H Al[IV] en site Q _{2p}
57,1 - 59,0 ppm	6	24	41	C-A-S-H Al[IV] en site Q ₃
29,3 - 30,3 ppm	15	5	5	C-A-S-H Al[V]
4,3 – 5,4 ppm	25	28	20	C-A-S-H Al[VI] site octaédrique

Tableau III - 3 : Répartition (%) des différents sites de l'aluminium dans les C-A-S-H de la pâte B40

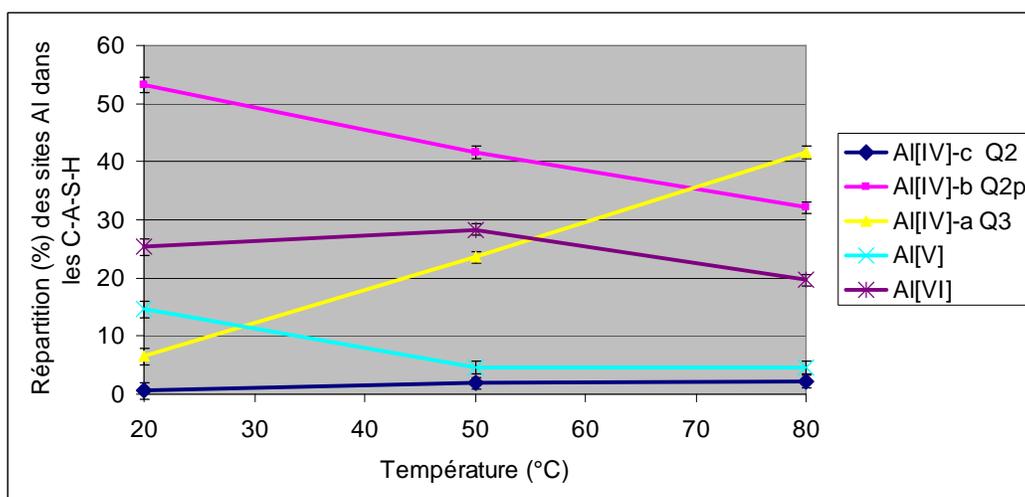


Figure III - 7 : Répartition (%) des différents sites de l'aluminium dans les C-A-S-H de la pâte B40 en fonction de sa température de cure

L'augmentation de la température de cure semble provoquer principalement une diminution de la fraction d'aluminium en site Q_{2p}, associée à une forte augmentation de celle en site Q₃. Ce résultat provient de la réticulation des chaînes qui provoque, de façon générale, une diminution des sites Q_{2p} au profit des sites Q₃. Une diminution de la fraction d'aluminium en site pentaédrique est également observée entre 20 et 50°C. La fraction d'aluminium en site Q₂ reste faible aux trois températures, ce qui est en accord avec la faible valeur du rapport Ca/(Al+Si) des C-A-S-H des matériaux étudiés. Selon Chen [CHE 07], les sites Q₂ ne sont observés en quantité significative que pour des rapports Ca/(Al+Si) supérieurs à 0,95.

Si l'on suppose un modèle de C-A-S-H tel que celui représenté sur la figure 4, dans lequel l'aluminium en coordination tétraédrique se substitue aux silicates en site Q_2 , Q_{2p} et Q_3 , il existe des contraintes sur les proportions de certains sites occupés par le silicium :

- $Q_3(1Al)\% = Al[IV]$ en site Q_3 (pour chaque Al substituant un site Si en Q_3 , il doit y avoir un $Q_3(1Al)$ dans le spectre de ^{29}Si),
- $Q_{2p}(1Al)\% = Al[IV]$ en site Q_2 (chaque Si en site $Q_{2p}(1Al)$ est voisin d'un Al substituant un Si en site Q_2),
- $Q_2(1Al)\% = 2 Al[IV]$ en site $Q_3 + 2 Al[IV]$ en site $Q_{2p} + 1 Al[IV]$ en site Q_2 (chaque Al substituant un Si en site Q_{2p} ou Q_3 a deux voisins Si en site $Q_2(1Al)$, et chaque Al substituant un Si en site Q_2 a un voisin en site $Q_2(1Al)$).

Connaissant les quantités d'aluminium et de silicium contenues dans chaque échantillon, il est possible de déduire des résultats de RMN de l' ^{27}Al les fractions de silicium en site $Q_3(1Al)$, $Q_{2p}(1Al)$ et $Q_2(1Al)$ (Tableau III - 4).

	Formulation B40		Masse molaire (g/mol)
% SiO ₂ (masse)	51,72	SiO ₂	60,09
% Al ₂ O ₃ (masse)	2,06	Al ₂ O ₃	101,96

Echantillon B40	20°C - 6 mois	50°C - 6 mois	80°C - 6 mois
Masse d'enrobé séché (g)	10	10	10
Perte de masse totale ATG	18,6	17,1	17
Masse de ciment (g)	8,14	8,29	8,3
SiO ₂ (g)	4,210	4,288	4,293
Al ₂ O ₃ (g)	0,168	0,171	0,171
SiO ₂ (mol)	7,006E-02	7,135E-02	7,144E-02
Al ₂ O ₃ (mol)	1,645E-03	1,675E-03	1,677E-03
Al (mol)	3,289E-03	3,350E-03	3,354E-03
sites $Q_3(1Al)$ (% Al)	4,7	23,04	41,55
sites $Q_{2p}(1Al)$ (% Al)	0,41	1,85	2,24
sites $Q_2(1Al)$ (% Al)	86,41	129,21	149,44
sites $Q_3(1Al)$ (mol)	1,546E-04	7,718E-04	1,394E-03
sites $Q_{2p}(1Al)$ (mol)	1,349E-05	6,197E-05	7,513E-05
sites $Q_2(1Al)$ (mol)	2,842E-03	4,328E-03	5,012E-03
sites $Q_3(1Al)$ (%Si)	0,22 (±0,05)	1,10 (±0,05)	1,99 (±0,05)
sites $Q_{2p}(1Al)$ (%Si)	0,02 (±0,05)	0,09 (±0,05)	0,11 (±0,05)
sites $Q_2(1Al)$ (%Si)	4,06 (±0,24)	6,18 (±0,24)	7,15 (±0,24)

Incertitudes calculées en supposant que les fractions (%) de chacun des sites sont déterminées avec une précision de ±1%.

Tableau III - 4 : Estimation des proportions de sites $Q_3(1Al)$, $Q_{2p}(1Al)$ et $Q_2(1Al)$ dans les C-A-S-H de la pâte B40 à partir des résultats de RMN de l' ^{27}Al

Les sites $Q_{2p}(1Al)$, en très faible quantité, seront négligés dans la suite de l'étude.

2.3 Pâte de liant T1

L'analyse des spectres relatifs à la pâte T1 est rendue complexe par la superposition des raies de résonance des cendres volantes avec celles des hydrates du ciment (*Figure III - 8*).

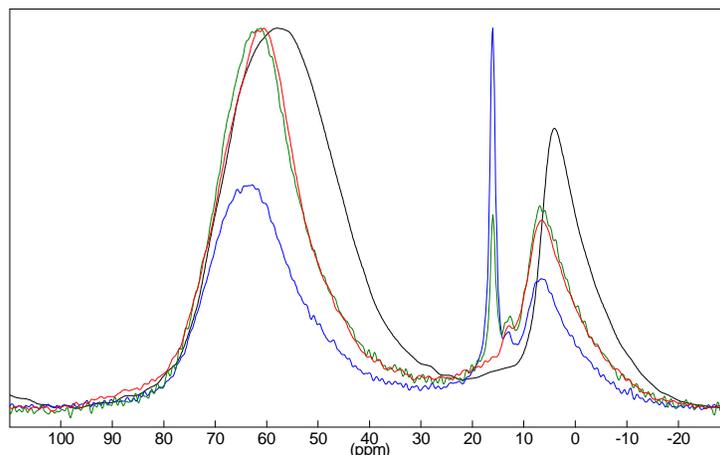


Figure III - 8 : Spectres ²⁷Al MAS-RMN de la pâte T1 après 6 mois de conservation à 20°C (bleu), 50°C (vert) ou 80°C (rouge) et des cendres volantes (noir)

Le spectre des cendres volantes peut être décomposé en quatre composantes indiquant la présence d'aluminium en site tétraédrique ($\delta = 58,2$ ppm), pentaédrique ($\delta = 37,2$ ppm) et octaédrique ($\delta = 3,9$ et $-0,6$ ppm) (*Figure III - 9*). Selon He *et al.* [HE 04], les raies de résonance de la mullite, l'un des constituants des cendres volantes, sont observées à des déplacements qui peuvent varier dans une plage importante en fonction de la distribution des atomes d'Al et Si dans ce composé. Les déplacements observés pour 4 échantillons de mullite différents sont compris entre -6 et -2 ppm pour Al[VI], et 45 et 64 ppm pour Al [IV].

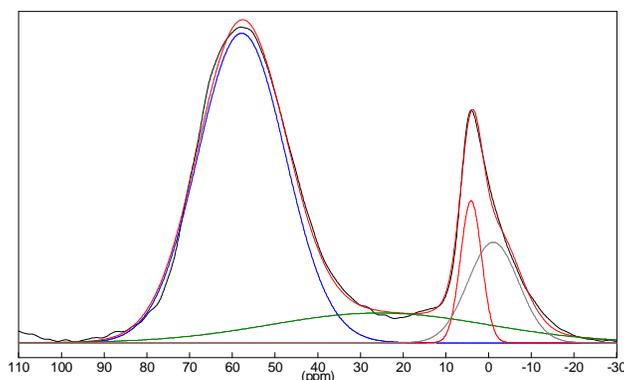


Figure III - 9 : Décomposition du spectre ²⁷Al MAS-RMN des cendres volantes (en noir, spectre enregistré expérimentalement, en rouge, spectre simulé)

La décomposition des spectres relatifs à la pâte T1 est ensuite réalisée selon la séquence suivante :

1. ajustement des contributions dues à l'ettringite et aux phases AF_m,
2. ajustement des contributions dues aux cendres volantes (en respectant les déplacements chimiques et largeurs à mi-hauteurs déterminées à partir du spectre enregistré sur le composé pur),
3. ajustement des contributions dues aux C-A-S-H.

Un exemple est présenté sur la *Figure III - 10*, tandis que le *Tableau III - 5* récapitule l'évolution des différentes composantes en fonction de la température.

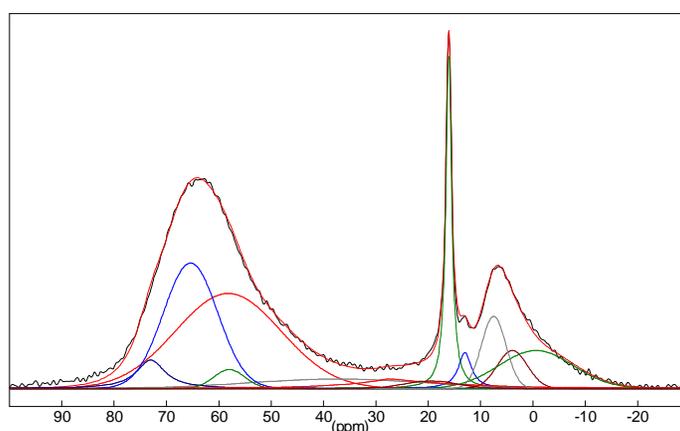


Figure III - 10 : Décomposition du spectre ^{27}Al MAS-RMN de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C (en noir, spectre enregistré expérimentalement ; en rouge, spectre simulé)

Déplacement (ppm)	Température			attribution du pic
	20°C	50°C	80°C	
[13 ; 13,2]	2	2	3	Phase AF _m
[16,1 ; 16,2]	10	3	0	ettringite
58,2	32	36	40	cendres volantes
37,2	5	6	7	cendres volantes
3,9	4	4	4	cendres volantes
-0,6	9	10	10	cendres volantes
73,0	4	3	3	C-A-S-H Al[IV] en site Q ₂
[64,5 ; 65,4]	22	21	19	C-A-S-H Al[IV] en site Q _{2p}
[58 ; 58,5]	2	5	6	C-A-S-H Al[IV] en site Q ₃
28,0	4	3	1	C-A-S-H Al[V]
7,5	6	6	5	C-A-S-H Al[VI]
19,5	0	1	2	décomposition ettringite
	50	56	61	total cendres
	38	38	34	total C-A-S-H

Tableau III - 5 : Répartition des différents sites de l'aluminium (%) dans la pâte de ciment T1 en fonction de sa température de cure

Plusieurs observations peuvent être réalisées.

- L'ettringite est déstabilisée partiellement par la cure à 50°C, et totalement par celle à 80°C, résultat à nouveau cohérent avec les caractérisations par DRX.
- La disparition de l'ettringite pourrait s'accompagner de l'apparition d'une composante à 19,5 ppm dont l'origine reste à préciser. Les tentatives de décomposition des spectres à 50°C et 80°C en supprimant la raie de l'ettringite et sans ajout de nouvelle composante conduisent à une mauvaise simulation des données expérimentales pour des déplacements chimiques autour de 20 ppm (*Figure III - 11*).
- Aux trois températures de cure, les échantillons contiennent une phase AF_m non mise en évidence précédemment par diffraction des rayons X car présente en faible quantité.
- Les déplacements chimiques des raies de résonance de l'ettringite et de la phase AF_m sont augmentés de 3 ppm par rapport aux données de référence, ce qui pourrait résulter de la présence de fer (apporté par les cendres volantes) dans ces composés.
- Le rapport des intensités des raies des cendres volantes est approximativement identique à celui du composé pur.

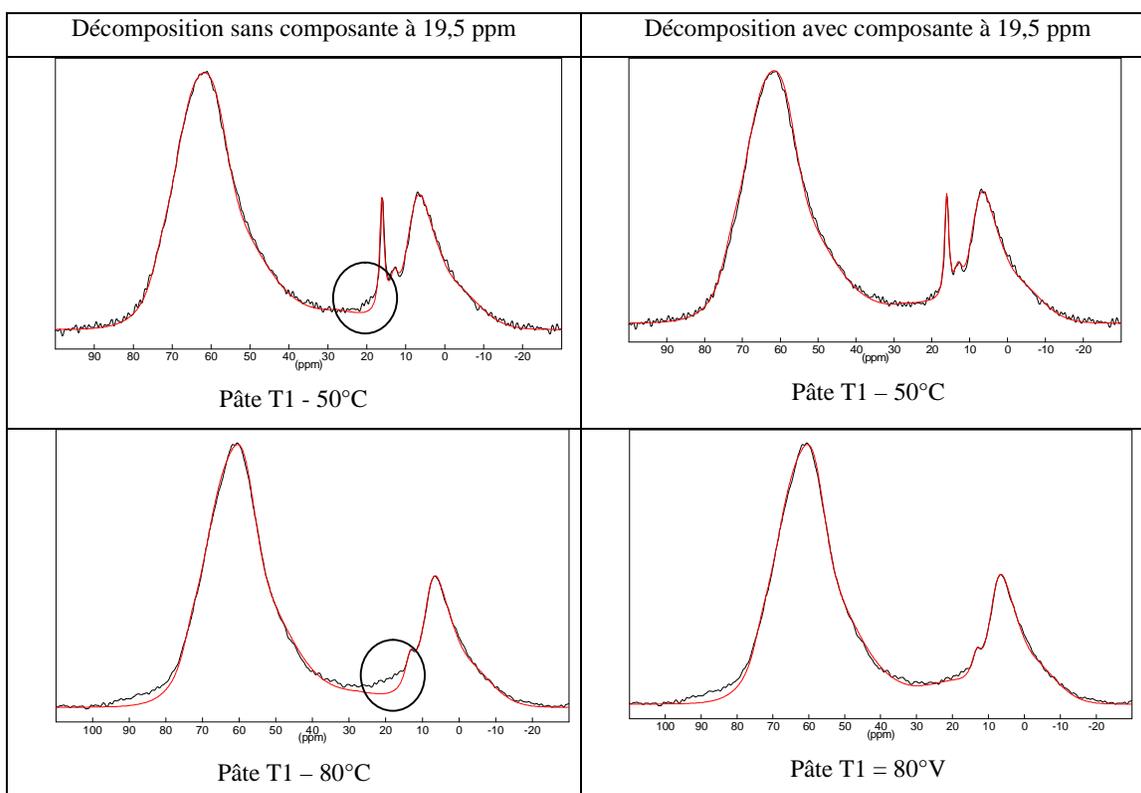


Figure III - 11 : Influence du nombre de composantes sur la qualité de la décomposition des spectres de la pâte T1 après 6 mois de conservation à 50°C ou 80°C

L'étude de la répartition des différents sites de l'aluminium dans les C-A-S-H (*Figure III - 12, Tableau III - 6*) montre que, comme pour la pâte B40, l'augmentation de la température de 20 à 80°C semble provoquer :

- une diminution des fractions d'aluminium en site Q_{2p} et en coordination pentaédrique,
- une augmentation de la fraction d'aluminium en site Q_3 .

Les variations des proportions de sites Q_{2p} et Q_3 restent cependant de plus faible amplitude. Les C-A-S-H de la pâte T1 pourraient également se caractériser par une plus grande proportion d'aluminium en site Q_2 (9 à 10%) que ceux de la pâte B40 (de 0,6 à 2,2%).

Déplacement (ppm)	Température (°C)			Attribution des pics
	20	50	80	
73,0	10	9	9	C-A-S-H Al[IV] en site Q_2
[64,5 ; 65,4]	59	57	53	C-A-S-H Al[IV] en site Q_{2p}
[58 ; 58,5]	5	13	18	C-A-S-H Al[IV] en site Q_3
28,0	11	6	4	C-A-S-H Al[V]
7,5	15	15	16	C-A-S-H Al[VI] site octaédrique

Tableau III - 6 : Répartition (%) des différents sites de l'aluminium dans les C-A-S-H de la pâte T1

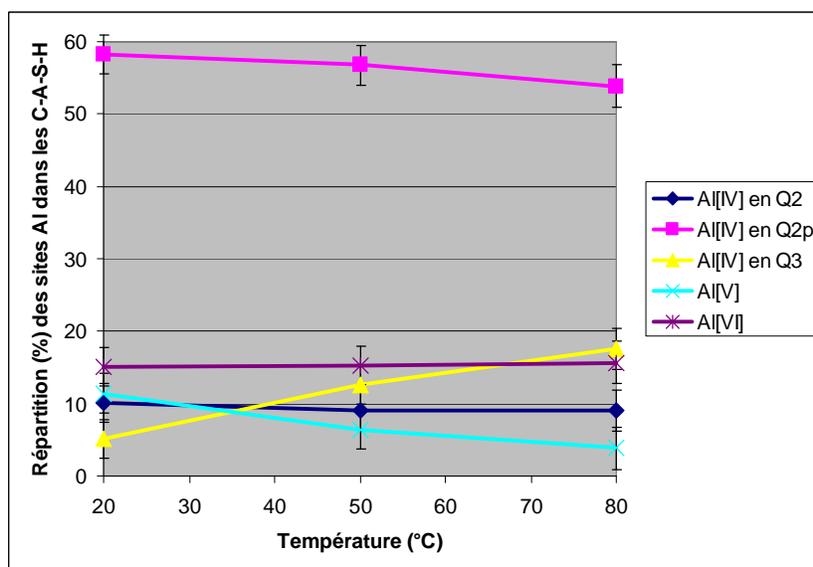


Figure III - 12 : Répartition (%) des différents sites de l'aluminium dans les C-A-S-H de la pâte T1 en fonction de sa température de cure

Si l'on suppose un modèle de C-A-S-H tel que celui représenté sur la *Figure III - 4*, dans lequel l'aluminium en coordination tétraédrique se substitue aux silicates en site Q_2 , Q_{2p} et Q_3 , il existe les mêmes contraintes sur les proportions de certains sites occupés par le silicium que celles présentées pour la pâte B40.

Connaissant les quantités d'aluminium et de silicium contenues dans chaque échantillon, il est alors possible de déduire des résultats de RMN de l' ^{27}Al les fractions de silicium en site $Q_3(1\text{Al})$, $Q_{2p}(1\text{Al})$ et $Q_2(1\text{Al})$ (Tableau III - 7). Seule la fraction de sites $Q_2(1\text{Al})$ est significative. Les sites $Q_{2p}(1\text{Al})$ et $Q_3(1\text{Al})$ seront donc négligés dans la suite de l'étude.

	Formulation T1		masse molaire (g/mol)
%SiO ₂ (masse)	55	SiO ₂	60,09
%Al ₂ O ₃ (masse)	8,86	Al ₂ O ₃	101,96

Echantillon B40	20°C - 6 mois	50°C - 6 mois	80°C - 6 mois
Masse d'enrobé séché (g)	10	10	10
Perte de masse totale ATG	14,7	12,3	12,9
Masse de ciment (g)	8,53	8,77	8,71
SiO ₂ (g)	4,692	4,824	4,791
Al ₂ O ₃ (g)	0,756	0,777	0,772
SiO ₂ (mol)	7,807E-02	8,027E-02	7,972E-02
Al ₂ O ₃ (mol)	7,412E-03	7,621E-03	7,569E-03
Al (mol)	1,482E-02	1,524E-02	1,514E-02
sites Q ₃ (1Al)(% Al)	1,9	4,68	6,08
sites Q _{2p} (1Al)(% Al)	3,77	3,38	3,13
sites Q ₂ (1Al) (% Al)	51,27	55,04	52,51
sites Q ₃ (1Al) (mol)	2,817E-04	7,133E-04	9,204E-04
sites Q _{2p} (1Al) (mol)	5,589E-04	5,152E-04	4,738E-04
sites Q ₂ (1Al) (mol)	7,601E-03	8,389E-03	7,949E-03
sites Q₃(1Al) (%Si)	0,36 (±0,19)	0,89 (±0,19)	1,15 (±0,19)
sites Q_{2p}(1Al) (%Si)	0,72 (±0,19)	0,64 (±0,19)	0,59 (±0,19)
sites Q₂(1Al) (%Si)	9,74 (±0,95)	10,45 (±0,95)	9,97 (±0,95)

Tableau III - 7 : Estimation des proportions de sites $Q_3(1\text{Al})$, $Q_{2p}(1\text{Al})$ et $Q_2(1\text{Al})$ dans les C-A-S-H de la pâte T1 à partir des résultats de RMN de l' ^{27}Al

3 Analyse des spectres de RMN de ^{29}Si

3.1 Conditions d'acquisition et de traitement des spectres

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE 400 MHz au Centre Commun de Mesures RMN de Lille 1. Les conditions d'acquisition sont les suivantes :

- sonde de 7 mm,
- vitesse de rotation de 5 kHz,
- séquence d'impulsion « zg » (observation directe),
- durée d'impulsion = 5 μ s,
- délai de recyclage = 120 s,
- nombre de scans = 256,
- référence externe : solution de triméthylsilylsilane.

Le dépouillement des spectres est réalisé avec le logiciel Dmfit [MAS 02]. Tous les résultats sont détaillés en annexe 7.

Comme indiqué précédemment, la décomposition des spectres ^{29}Si RMN est difficile en raison :

- du nombre important de sites possibles pour le silicium et de la superposition de leurs raies de résonance, en particulier pour des déplacements chimiques compris entre -75 et -95 ppm,
- du rapport signal/bruit beaucoup plus faible que celui des spectres ^{27}Al RMN.

La décomposition des spectres peut conduire à un nombre important de solutions dont certaines n'ont pas de réalité physique. Dans ce travail, nous avons introduit des contraintes basées sur :

- une hypothèse de structure des C-A-S-H dérivée de celle de la tobermorite ; la structure de type dreierketten des chaînes de silicates impose en particulier :

$$Q_{2p} + Q_{2p}(1Al) + Q_3 + Q_3(1Al) = \frac{1}{2} [Q_2 + Q_2(1Al)]$$

- les résultats de RMN de l' ^{27}Al ; parmi les sites $Q_2(1Al)$, $Q_{2p}(1Al)$ et $Q_3(1Al)$, seuls ceux dont la fraction estimée est significative ont été pris en compte dans l'analyse ;
- les déplacements chimiques associés à chaque type de site, dont la plage de variation possible a été limitée à partir des résultats de la littérature (voir le tableau de la *Figure III - 4*).

3.2 Pâte de liant B40

La *Figure III - 13* présente l'évolution du spectre ^{29}Si de la pâte B40 en fonction de sa température de cure.

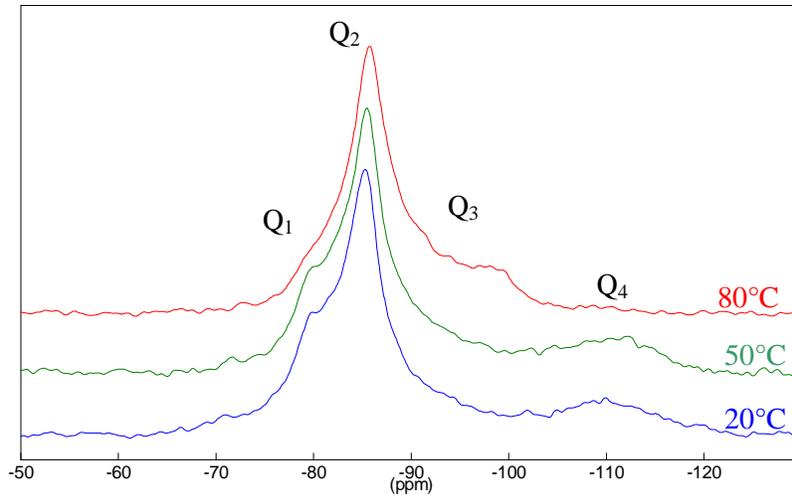


Figure III - 13 : Spectre ^{29}Si MAS-RMN de la pâte de liant B40 après 6 mois de conservation à 20°C, 50°C ou 80°C

La décomposition des spectres fait intervenir 9 composantes, comme illustré sur la Figure III - 14. La répartition des sites correspondant à chacune de ces raies de résonance est récapitulée dans le Tableau III - 8 en fonction de la température de cure.

Position (ppm)	Type de Si	20°C	50°C	80°C
[-73,5; -74,9]	C2S, C3S	5	4	1
[-79,2; -79,6]	C-A-S-H Q ₁	11	7	2
[-81; -81,7]	C-A-S-H Q ₂ (1Al)	3	3	3
[-82,7; -82,8]	C-A-S-H Q _{2p}	13	12	12
[-85,3; -85,8]	C-A-S-H Q ₂	43	45	53
[-89,0; -89,2]	C-A-S-H Q ₃ (1Al)	3	3	3
[-91,4; -92,7]	C-A-S-H Q ₃	6	9	14
[-98,1; -100,4]	Fumée de silice Q ₃	3	4	10
[-108,9; -111,1]	Fumée de silice Q ₄	14	14	1

Tableau III - 8 : Répartition (%) des différents sites du silicium dans la pâte B40 après 6 mois de cure

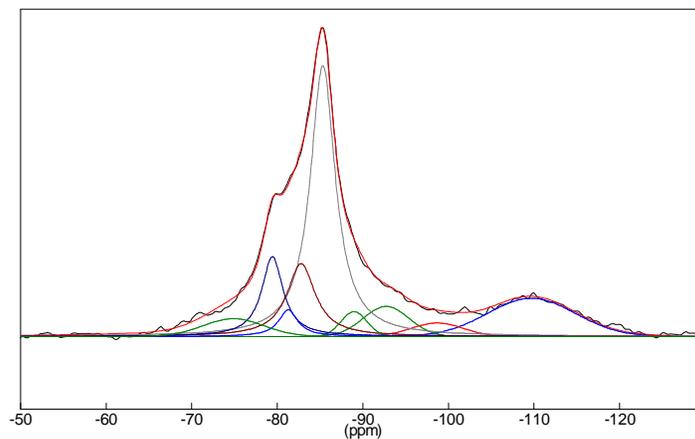


Figure III - 14: Décomposition du spectre ^{29}Si MAS-RMN de la pâte B40 après 6 mois de cure à 20°C

La fraction de phases anhydres résiduelles (C_2S , C_3S) diminue lorsque la température augmente, ce qui résulte d'une hydratation plus avancée déjà mise en évidence par diffraction des rayons X.

L'accroissement de la température de 50 à 80°C s'accompagne également d'une très forte diminution du signal Q_4 relatif à la fumée de silice. Les observations MEB ont pourtant révélé la présence de silice résiduelle au sein de la pâte même à cette température. Il faut toutefois noter que les trois spectres possèdent une composante vers -100 ppm dont l'aire augmente de façon importante entre 50 et 80°C. Un tel déplacement chimique est caractéristique de Si en site Q_3 dans la fumée de silice [MAC 02]. L'augmentation de la température de 50 à 80°C semble donc provoquer une dépolymérisation de la fumée de silice par hydrolyse. La réaction pouzzolanique est par ailleurs accrue, comme en atteste la diminution de la proportion de la fumée de silice (sites $Q_3 + Q_4$).

Les fractions de sites $Q_2(1Al)$ et $Q_3(1Al)$ sont respectivement légèrement sous- et surestimées par rapport à celles calculées à partir des spectres de RMN de l' ^{27}Al . En revanche, la contrainte sur la structure dreierketten est respectée si l'on tient compte de l'incertitude (au mieux $\pm 1\%$) sur les taux d'occupation des différents sites (*Tableau III - 9*).

T(°C)	20	50	80
Q_1	14	9	3
$Q_2(1Al)$	4	4	4
Q_{2p}	17	15	13
Q_2	55	57	61
$Q_3(1Al)$	3	3	4
Q_3	7	11	16
$[Q_{2p} + Q_3 + Q_3(1Al)]/[Q_2 + Q_2(1Al)]$	0,46 ($\pm 0,06$)	0,49 ($\pm 0,06$)	0,51 ($\pm 0,06$)

Tableau III - 9 : Répartition (%) des différents sites de du silicium dans les C-A-S-H de la pâte B40 après 6 mois de cure

L'augmentation de la température de cure provoque un allongement (augmentation des sites Q_2 , diminution des sites Q_1) et une réticulation (augmentation des sites Q_3) des chaînes silicates (*Tableau III - 9, Figure III - 15*). Il est à noter qu'aux trois températures considérées. Le rapport Q_2/Q_1 est toujours très supérieur à 1 (4,3 à 20°C, 6,8 à 50°C, 24,3 à 80°C).

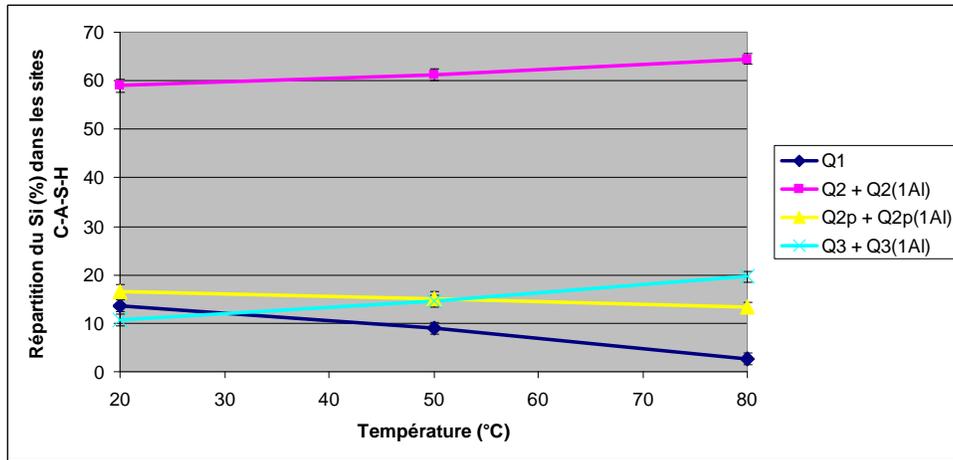


Figure III - 15 : Influence de la température de cure sur la répartition (%) des différents sites du silicium dans les C-A-S-H de la pâte B40

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus sur une pâte de référence à base de CEM I, également conservée pendant 6 mois à 20°C, 50°C ou 80°C (Tableau III - 10, Figure III - 16).

Déplacement (ppm)	Température (°C)			Attribution des pics
	20	50	80	
[-71,3; -71,5]	25	24	18	C ₂ S
-73,85	18	9	7	C ₃ S
[-79,1; -79,4]	32	28	27	C-S-H Q ₁
[-82,3; -83,0]	8	10	14	C-S-H Q _{2p}
[-84,9; -85,4]	17	26	31	C-S-H Q ₂
[-88,5; -89,6]	0	3	3	C-S-H Q ₃
Q ₂ /Q ₁	0,8	1,3	1,7	
(Q _{2p} + Q ₃)/Q ₂	0,50 (± 0,09)	0,50 (± 0,09)	0,52 (± 0,09)	

Tableau III - 10 : Répartition (%) des différents sites du silicium dans la pâte de référence CEM I après 6 mois de cure

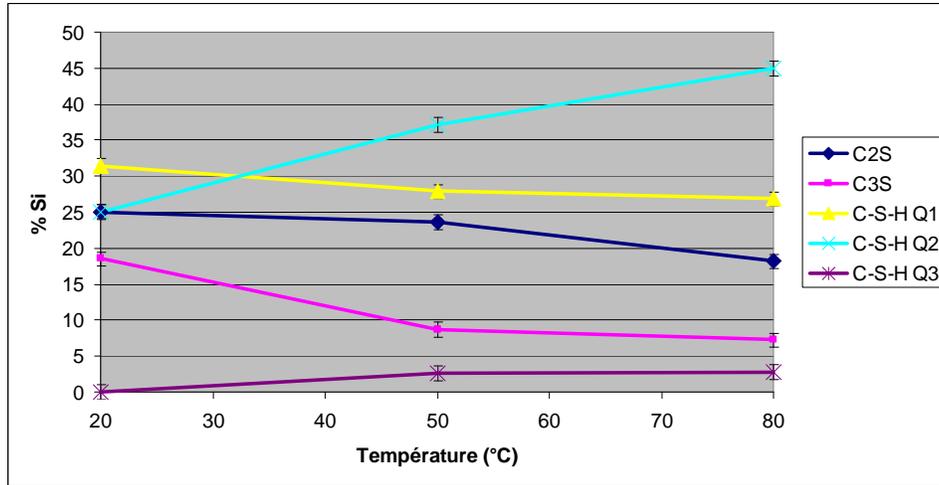


Figure III - 16 : Influence de la température de cure sur la répartition (%) des différents sites de du silicium dans la pâte de référence préparée à partir de CEM I

L'accroissement de la température provoque également un allongement et une réticulation des chaînes de silicates. Le rapport Q_2/Q_1 reste cependant inférieur (à 20°C) ou proche de 1, ce qui témoigne de chaînes beaucoup plus courtes que dans la pâte B40. Ce résultat est en accord avec le rapport C/S des C-S-H plus élevé avec le CEM I qu'avec le liant B40.

Les spectres de RMN du ^{29}Si de la pâte B40 permettent d'estimer la fraction de fumée de silice consommée dans ce matériau au terme des six mois de cure : celle-ci varie de 77 à 86 % (Tableau III - 11).

Echantillon B40	20°C - 6 mois	50°C - 6 mois	80°C - 6 mois
SiO ₂ (mol) dans 10 g d'échantillon B40	7,01E-02	7,14E-02	7,14E-02
% de sites de Si relatifs à la fumée de silice	16,91	18,08	10,91
Fumée de silice résiduelle (mol)	1,18E-02	1,29E-02	7,79E-03
Fumée de silice résiduelle (g)	7,12E-01	0,77519591	0,46834012
Fumée de silice initiale (g)	3,256	3,316	3,32
Fumée de silice résiduelle (%)	21,9 (±2,6)	23,4 (±2,6)	14,1 (±2,6)
Fumée de silice consommée (%)	78,1 (±2,6)	76,6 (±2,6)	85,9 (±2,6)

Tableau III - 11 : Estimation de la proportion de fumée de silice consommée dans la pâte B40 après 6 mois de cure

Enfin, il est possible d'évaluer le rapport Al/Si des C-A-S-H à partir des informations fournies par la RMN du ^{29}Si et de l' ^{27}Al (Tableau III - 12).

	Température de cure		
	20°C	50°C	80°C
% de sites Si relatifs aux C-S-H	78,56	78,01	87,66
% de sites Al relatifs aux C-S-H	72,1	97,6	100,1
Si (mol) (dans 10 g d'échantillon B40)	5,50E-02	5,57E-02	6,26E-02
Al (mol) (dans 10 g d'échantillon B40)	2,37E-03	3,27E-03	3,36E-03
Al/Si estimé par RMN	0,04 (±0,01)	0,06 (±0,01)	0,05 (±0,01)
Al/Si mesuré par MEB/EDS	0,04 (± 0,01)	0,037 (± 0,003)	0,0275 (± 0,003)

Incertitude du rapport Al/Si obtenu par RMN calculée en supposant que les fractions (%) des différents sites sont mesurées avec une précision de $\pm 1\%$.

Tableau III - 12 : Estimation du rapport Al/Si des C-A-S-H de la pâte B40 après 6 mois de cure

L'accord entre les rapports Al/Si calculés à partir des spectres RMN ou mesurés par microanalyse EDS est très bon pour l'échantillon conservé à 20°C. Lorsque la cure est réalisée à 50 ou 80°C, les résultats de RMN sont un peu supérieurs aux microanalyses. Signalons toutefois que chacune des méthodes peut être affectée d'erreurs.

- Le signal à [4,3 – 5,4 ppm] en RMN de l'²⁷Al a été entièrement attribué à l'aluminium en site octaédrique dans les C-A-S-H, ce qui est inexact si les échantillons contiennent de l'hydroxyde d'aluminium amorphe (résonance à 5 ppm), et la fraction d'aluminium dans les C-A-S-H est alors surestimée.
- Lors des microanalyses EDS, on ne peut exclure la présence de silice mélangée à l'échelle sub-micronique avec les hydrates du ciment dans le volume de matière sondé ; dans ce cas, la teneur en silicium est surestimée, et le rapport Al/Si sous estimé.

3.3 Pâte de liant T1

La décomposition des spectres ²⁹Si RMN de la pâte T1 est compliquée par le recouvrement des raies de résonance des hydrates du ciment avec celles des cendres volantes (*Figure III - 17*). Par ailleurs, les spectres sont assez bruités. Il serait nécessaire d'augmenter la durée de l'acquisition pour augmenter leur qualité.

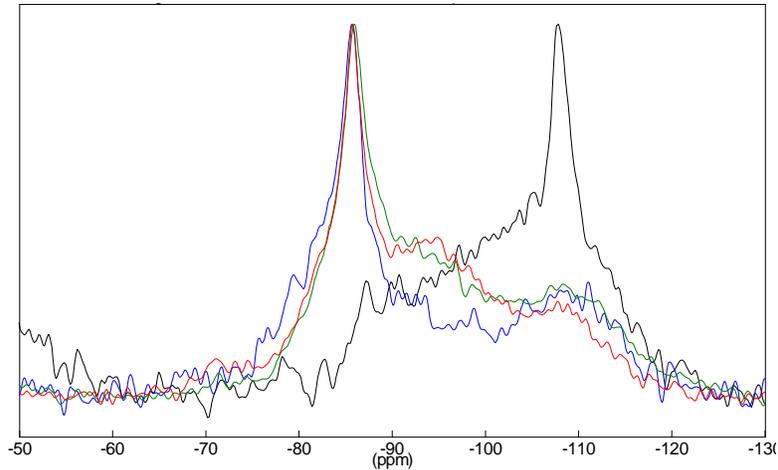


Figure III - 17 : Spectres ^{29}Si MAS-RMN des cendres volantes (noir) et de la pâte T1 après 6 mois de cure à 20°C (bleu), 50°C (vert) ou 80 °C (rouge)

Il est néanmoins possible de mettre en évidence dans le spectre des cendres volantes quatre composantes qui peuvent être identifiées grâce à leur déplacement chimique (*Figure III - 18*) :

- -88,1 ppm : mullite [HE 03],
- -101,9 ppm : silice amorphe en site Q₃ [MAC 02],
- -112,8 ppm : silice amorphe en site Q₄ [MAC 02],
- -108 ppm : quartz [HE 03].

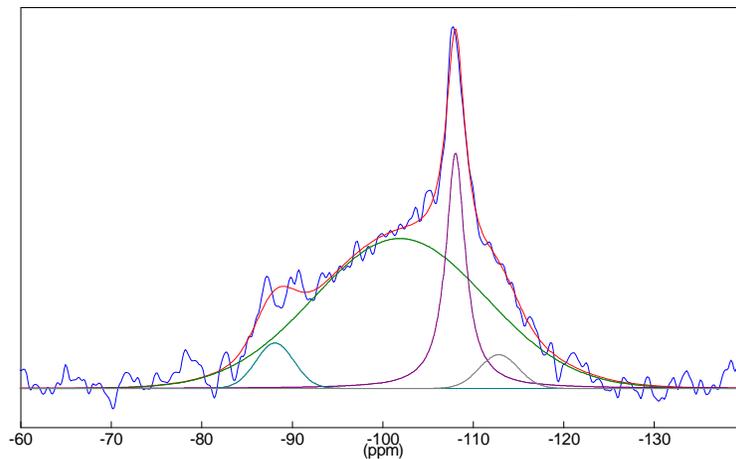


Figure III - 18 : Décomposition du spectre ^{29}Si MAS-RMN des cendres volantes (bleu : spectre expérimental, rouge : spectre simulé)

La décomposition des spectres relatifs à la pâte T1 est effectuée selon la séquence suivante :

- positionnement des 4 raies de résonance des cendres volantes (en conservant leur déplacement chimique et leur largeur à mi-hauteur),
- positionnement des 2 raies de résonance de la fumée de silice à ≈ -109 et ≈ -100 ppm en conservant les mêmes largeurs à mi-hauteur que pour l'échantillon B40 20°C,
- positionnement d'une raie correspondant à des sites Q_2 à $\approx -85,8$ ppm,
- positionnement d'une raie correspondant à des sites Q_1 à -79 ppm,
- positionnement d'une raie correspondant à des sites $Q_{2p} + Q_2(1Al)$ à ≈ -83 ppm,
- positionnement d'une raie correspondant au $C_3S + C_2S$ à $-74,5$ ppm,
- positionnement d'une raie correspondant à des sites Q_3 à $\approx -92,5$ ppm,

Compte tenu de la mauvaise résolution des spectres, il n'est pas possible de distinguer les raies de résonance des sites Q_{2p} et $Q_2(1Al)$. Celles-ci sont regroupées au sein d'une seule composante dans la décomposition. Un exemple est donné sur la *Figure III - 19*.

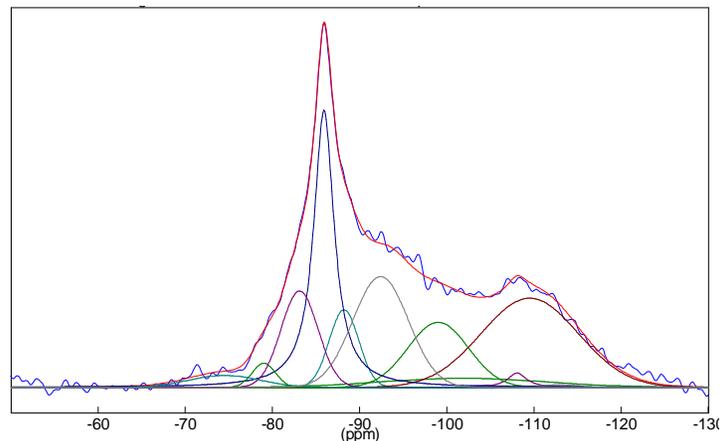


Figure III - 19 : Décomposition du spectre ^{29}Si MAS-RMN de la pâte T1 après 6 mois de cure à 50°C (bleu : spectre expérimental, rouge : spectre simulé)

Le *Tableau III - 13* récapitule l'évolution de la répartition des différents sites du Si en fonction de la température de cure de la pâte de ciment.

Position (ppm)	Type de Si	20°C	50°C	80°C
-101,9	Cendres volantes	6	4	5
-108,1	Cendres volantes	1	1	1
[-88,1; -88,2]	Cendres volantes	2	6	5
-112,8	Cendres volantes	< 1	< 1	< 1
[-109,0; -109,5]	Fumée de silice Q ₄	22	24	14
[-99; -100]	Fumée de silice Q ₃	5	11	15
[-85,8 ; -85,9]	C-A-S-H Q ₂	25	23	24
[-79,0 ; -79,5]	C-A-S-H Q ₁	5	1	1
[-82,7 ; -83,1]	C-A-S-H Q ₂ (1Al) + Q _{2p}	14	10	10
-74,5	C ₂ S, C ₃ S	5	2	6
[-92,0 ; -92,7]	C-A-S-H Q ₃	14	17	18
Total cendres volantes		10	12	12
Total fumée de silice		27	35	29
Total C-A-S-H		58	51	53
Total anhydres		5	2	6

Tableau III - 13 : Répartition (%) des différents sites du silicium dans la pâte T1 après 6 mois de cure

Plusieurs points peuvent être soulignés.

- Comme pour la pâte B40, l'augmentation de la température de 50 à 80°C provoque une dépolymérisation de la fumée de silice : la fraction de silice en site Q₄ diminue fortement, tandis que celle en site Q₃ augmente.
- Les rapports des aires des différents pics des cendres volantes dans la pâte T1 diffèrent de ceux obtenus à partir du spectre enregistré sur le composé pur. On note une diminution importante des aires des pics à -101,9 ppm, -108,1 ppm et -112,8 ppm par rapport à celle du pic à -88,1 ppm, ce qui s'explique par le fait que ce dernier correspond à la mullite, phase non réactive des cendres volantes.
- La fraction de sites du silicium attribués à la fumée de silice est maximale dans l'échantillon conservé à 50°C. Ce résultat pourrait être lié à une hétérogénéité de l'échantillonnage rendue possible par les faibles masses prélevées et la persistance d'amas de fumée de silice dans la pâte.
- Si la fraction de sites Q₂(1Al) estimée à partir des spectres de RMN de l'²⁷Al et le modèle structural de C-A-S-H sont corrects, la fraction de silicium en site Q_{2p} dans les C-A-S-H pourrait être très faible (4% à 20°C, et quasi-nulle à 50 et 80°C), ce qui pourrait être lié à l'abondance des sites Q₃.

Remarque : Pour le B40, l'estimation des sites Q₂(1Al) est sur-estimée par rapport à la proportion obtenue par la décomposition des spectres RMN Si. S'il en est de même pour le T1, alors la proportion de Q₂(1Al) serait plus faible que prévu ce qui aurait pour conséquence d'augmenter la proportion de Q_{2p}.

La répartition des sites du Si dans les C-A-S-H est examinée de façon plus détaillée dans le *Tableau III - 14*.

T(°C)	20	50	80
Q ₁	9	3	2
Q ₂	43	45	45
Q _{2p} + Q ₂ (1Al)	24	19	19
Q ₃	24	33	34
[Q _{2p} + Q ₃]/[Q ₂ + Q ₂ (1Al)]	0,52 (± 0,06)	0,51 (± 0,06)	0,52 (± 0,06)

* Q₂(1 Al) estimé à partir du spectre de RMN de l'²⁷Al

Tableau III - 14 : Répartition (%) des différents sites du silicium dans les C-A-S-H de la pâte T1 après 6 mois de cure

L'augmentation de la température de cure provoque, comme pour le liant B40, un allongement (diminution des sites Q₁, augmentation des sites Q₂) et une réticulation (augmentation des sites Q₃) des chaînes de silicates (*Figure III - 20*). Les C-A-S-H de la pâte T1 se distinguent de ceux de la pâte B40 par leur fraction de silicium beaucoup plus élevée en sites Q₃ (34 % pour T1, contre 16 % pour B40 et moins de 3 % pour le CEM I à 80°C).

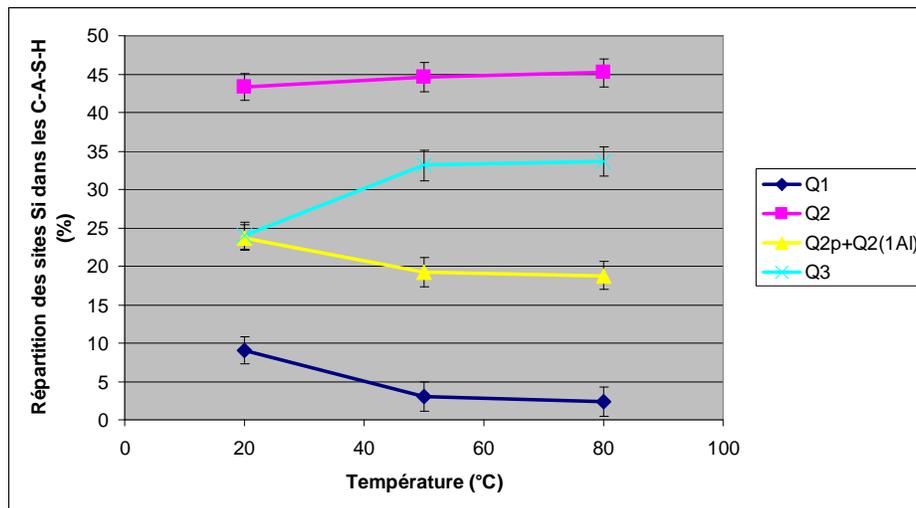


Figure III - 20 : Influence de la température de cure sur la répartition des différents sites du silicium dans les C-A-S-H de la pâte de ciment T1

Il est possible d'évaluer le rapport Al/Si des C-A-S-H à partir des informations fournies par la RMN du ²⁹Si et de l'²⁷Al (*Tableau III - 15*). Les valeurs estimées à partir de la RMN sont supérieures à celles obtenues par microanalyse EDS. Signalons à nouveau que chacune des méthodes peut être entachée d'erreur :

- si la pâte contient de l'AH₃, le rapport Al/Si estimé à partir de la RMN est légèrement surestimé,
- si les C-A-S-H sont mélangés intimement avec la silice amorphe à une échelle sub-micronique, le rapport Al/Si estimé par microanalyse EDS est sous-estimé.

Echantillon T1	20°C - 6 mois	50°C - 6 mois	80°C - 6 mois
SiO ₂ (mol) (dans 10 g d'échantillon T1)	7,81 ^{E-2}	8,03 ^{E-2}	7,97 ^{E-2}
Al (mol) ((dans 10 g d'échantillon T1))	1,48 ^{E-2}	1,52 ^{E-2}	1,51 ^{E-2}
% Si dans les C-A-S-H	58,08	51,10	54,04
% Al dans les C-A-S-H	37,48	37,29	34,56
Si (mol) dans les C-A-S-H	4,53 ^{E-2}	4,10 ^{E-2}	4,31 ^{E-2}
Al (mol) dans les C-A-S-H	5,56 ^{E-3}	5,68 ^{E-3}	5,23 ^{E-3}
Al/Si	0,12 (±0,02)	0,14 (±0,03)	0,12 (±0,02)
Al/Si déterminé par microanalyse EDS	0,07 (± 0,01)	0,05 (± 0,01)	0,035 (± 0,005)

Tableau III - 15 : Estimation du rapport Al/Si des C-A-S-H de la pâte T1 après 6 mois de cure

4 Conclusion

La RMN haute résolution en rotation à l'angle magique conforte certains des résultats précédents et apporte de nouvelles informations sur l'évolution des pâtes de ciment B40 et T1 en fonction de leur température de cure.

- L'ettringite est déstabilisée par une augmentation de la température de cure ; elle disparaît en totalité à 50°C dans la pâte B40, et 80°C dans la pâte T1.
- Les deux liants hydratés contiennent à l'échéance de 6 mois une phase AF_m en faible quantité (< 3%). Celle-ci se décompose à 80°C dans la pâte B40 mais persiste dans la pâte T1.
- L'accroissement de la température provoque un allongement (diminution de la fraction de Si en sites Q₁, augmentation de la fraction de Si en sites Q₂) et une réticulation (augmentation de la fraction de Si en sites Q₃) des chaînes de silicates des C-A-S-H des pâtes B40 et T1.
- Une dépolymérisation de la fumée de silice est également mise en évidence (diminution de la fraction de Si en sites Q₄, augmentation de la fraction de Si en site Q₃).
- La fraction d'aluminium se substituant aux silicates en site Q₃ augmente au détriment de celle se substituant en site Q₂.

- Les C-A-S-H des pâtes B40 et T1 possèdent des chaînes de silicates beaucoup plus longues que ceux de la pâte de référence élaborée à partir de CEM I. Leur rapport Q_2/Q_1 est toujours très supérieur à 1, même à 20°C.
- La fraction de fumée de silice ayant réagi dans la pâte B40 après 6 mois de cure varie de 77 à 86% selon la température de cure (maximum obtenu à 80°C).
- Les C-A-S-H de la pâte T1 se distinguent de ceux de la pâte B40 par leur plus forte teneur en aluminium (rapport Al/Si de l'ordre de 0,12, contre 0,04 pour le liant B40). L'aluminium pourrait être majoritairement localisé en site Q_{2p} aux trois températures étudiées alors que dans les C-A-S-H de la pâte B40, l'aluminium en site Q_3 deviendrait majoritaire à 80°C. Notons cependant que ces résultats restent à conforter compte tenu de la complexité des décompositions et du recouvrement des raies de résonance associées aux différents sites de l'Al. D'autre part, la fraction de silicium en site Q_3 dans les C-A-S-H de la pâte T1 est toujours très supérieure à celle observée dans le cas de la pâte B40.

CHAPITRE IV

**Approche de l'état d'équilibre des pâtes de
liants bas pH hydratés**

1 Introduction

Dans le chapitre II, nous avons étudié l'évolution chimique de cinq pâtes de liants bas pH sur une période d'un an. Le liant ternaire T1 (37,5% CEM I / 32,5% fumée de silice / 30% cendres volantes) s'est révélé comme le plus prometteur de par le pH inférieur ou égal à 11 et la faible concentration d'alcalins de sa solution interstitielle. Il a toutefois été mis en évidence qu'après l'échéance de 6 mois, l'hydratation est très lente et reste incomplète après un an de cure. Or, dans la perspective d'une utilisation de ces matériaux dans un site de stockage géologique, il est important de connaître l'état ultime vers lequel ils pourraient évoluer. Dans ce chapitre, notre objectif principal est d'estimer au mieux le comportement des pâtes de liants bas pH à l'équilibre thermodynamique, c'est à dire au terme de leur évolution dans les conditions imposées.

Une étude sur systèmes modèles a été lancée afin de simuler le comportement du liant T1 à l'équilibre thermodynamique. Les essais sont menés à température contrôlée en l'absence de dioxyde de carbone sur suspensions diluées (rapport liquide/solide = 50 mL/g). Les hydrates sont précipités à partir de mélanges adéquats de chaux, silice, aluminat de calcium (CA) et sulfate de calcium. Pour faire le lien entre les pâtes de liant bas pH et les systèmes modèles et évaluer la représentativité de ces derniers, nous avons également effectué des essais d'hydratation accélérée des liants T1 et B40 : une suspension cimentaire est agitée aux trois températures d'intérêt (20°C, 50°C et 80°C) en présence de billes de zircone pour abraser la couche d'hydrates formée à la surface des grains de ciment anhydre et faciliter le contact de ces derniers avec l'eau. Une comparaison de l'ensemble des systèmes étudiés : systèmes réels (pâtes de liants bas pH) → hydratation accélérée des liants bas pH → systèmes modèles est ensuite réalisée. L'assemblage minéralogique et la composition de la solution en équilibre sont particulièrement étudiés.

L'objectif est de préciser l'influence de la température, de la quantité et de la nature (potassium ou sodium) des alcalins présents dans le milieu réactionnel sur la nature des phases formées et sur la composition de la solution en équilibre avec ces phases. Cette étude paramétrique devrait permettre d'évaluer la composition du liant bas pH à l'équilibre, de quantifier les interactions entre les hydrates et les alcalins, et de compléter les données thermodynamiques relatives à ces systèmes.

2 Simulation expérimentale de la formulation T1 à l'équilibre thermodynamique

2.1 Méthodologie et méthodes expérimentales

2.1.1 Choix de la formulation d'étude

La formulation T1 apparaît comme la plus prometteuse au vu des résultats relatifs aux pâtes de liant : c'est la seule à conduire à un pH de solution interstitielle inférieur à 11 quelle que soit la température considérée. Nous nous sommes donc focalisés sur cette formulation (37,5% CEM I, 32,5% fumée de silice, 30% cendres volantes, Rapport molaire : Ca/Si initial = 0,522, Al/Si initial = 0,19) pour l'étude par systèmes modèles.

2.1.2 Choix des réactifs

Par rapport à la composition du liant T1, la composition des systèmes modèles a été simplifiée. En effet, les éléments mineurs (Fe, Mg, Mn, Ti, P) n'ont pas été pris en compte. Les réactifs CaO (CaCO₃ Prolabo décarbonaté 3 heures à 1000°C), SiO₂ (Aerosil 200), CaAl₂O₄ et CaSO₄·2 H₂O (gypse) ont été choisis pour leur grande réactivité dans l'eau et introduits dans des proportions qui reproduisent la composition du système réel, à savoir :

- 1,05 g de CaO,
- 2,75 g de SiO₂,
- 0,69 g de CaAl₂O₄,
- 0,13 g de gypse,
- 250 g d'eau distillée et désionisée.

A noter que le liant T1 contient des cendres volantes dont les composants ont des réactivités très variées. L'objectif de l'étude des systèmes modèles est donc d'étudier l'état final de l'hydratation du liant, mais pas de reproduire le déroulement d'hydratation.

Les suspensions diffèrent par la nature (potassium ou sodium) et la quantité d'alcalins présents. Les concentrations en alcalins ont été choisies de façon à encadrer les concentrations en K₂O (0,53 % massique) et Na₂O (0,26 % massique) présentes dans la formulation T1. Les concentrations maximales ajoutées en ions sodium et potassium sont respectivement de 8 mmol/L et 12 mmol/L.

La dénomination des échantillons s'est effectuée de la façon suivante :

- I = 20°C ; II = 50°C ; III = 80°C,
- premier chiffre : concentration initiale en Na⁺ en mmol/L,
- second chiffre : concentration initiale en K⁺ en mmol/L.

Par exemple :

- échantillon III.2.6 : échantillon équilibré à 80°C avec des concentrations initiales en NaOH et KOH de 2 et 6 mmol/L respectivement,
- échantillon I.0.5 : échantillon équilibré à 20°C sans ajout de NaOH et avec une concentration initiale en KOH de 5 mmol/L.

L'ensemble des échantillons synthétisés et analysés est répertorié dans le *Tableau IV - 1* :

20°C	I.8.0 ; I.6.2 ; I.4.4 ; I.2.6 ; I.0.1 ; I.0.1,5 ; I.0.2 ; I.0.3 ; I.0.4 ; I.0.5 ; I.0.6 ; I.0.7 ; I.0.7,7 ; I.0.8 ; I.0.9 ; I.0.10 ; I.0.12
50°C	II.8.0 ; II.7.1 ; II.6.2 ; II.5.3 ; II.4.4 ; II.3.5 ; II.2.6 ; II.1.7 ; II.0.1,5 ; II.0.2 ; II.0.2,5 ; II.0.3 ; II.0.4 ; II.0.5 ; II.0.6 ; II.0.7 ; II.0.7,7 ; II.0.8 ; II.0.9 ; II.0.10 ; II.0.12
80°C	III.0.1 ; III.0.2 ; III.0.4 ; III.0.5 ; III.0.6 ; III.0.8 ; III.0.10 ; III.0.12

Tableau IV - 1 : Liste de l'ensemble des échantillons étudiés

2.1.3 Conditions opératoires et caractérisation des systèmes

Les essais sont menés à température contrôlée en l'absence de dioxyde de carbone. Les quantités adéquates de réactifs sont introduites dans des solutions de KOH et/ou NaOH de concentrations variables afin de décrire la rétention de ces deux alcalins par le solide. La méthodologie utilisée est la suivante :

- préparation des mélanges adéquats de réactifs et conditionnement aux températures étudiées (20, 50, 80°C) avec homogénéisation des suspensions durant 1 semaine pour les échantillons à 80°C, 3 semaines pour les échantillons à 50°C et 2 mois pour les échantillons à 20°C,
- après ces temps d'équilibrage, mesure du pH des suspensions puis séparation des phases liquides et solides par filtration sur filtre millipore 0,2µm,
- récupération et analyse des phases liquides par ICP / AES,
- séchage du solide par un mélange eau/éthanol, puis éthanol seul, et stockage sous atmosphère contrôlée,

- identification des phases solides par diffraction de rayons X,
- analyse de la composition des phases solides et de leur homogénéité par EDS associée à un microscope électronique à balayage et/ou transmission.

2.2 Résultats et discussion

2.2.1 Caractérisation du solide obtenu

2.2.1.1 Analyse par diffraction de rayons X

Une seule phase cristalline principale, correspondant à une phase de type C-S-H (C-A-S-H), est observée dans l'ensemble des systèmes modèles, quelles que soient les conditions initiales de synthèse (température de cure, concentration initiale en alcalins, nature des alcalins). Des exemples de diffractogrammes de ces systèmes sont présentés sur les figures *IV - 1* à *IV - 3*.

Pour les systèmes préparés à 20°C, des traces d'ettringite sont également observées dans certains échantillons plutôt pauvres en alcalins (concentration ≤ 8 mmol/L, à l'exception de I.6.2) (*Figure IV - 1*). Un exemple de l'influence de la température sur la minéralogie est montré sur la *Figure IV - 4*. L'étude de ces systèmes en température n'a pas fait apparaître de nouvelles phases cristallisées. En revanche, nous avons observé la disparition de l'ettringite, ce qui apparaît logique car le domaine de stabilité de l'ettringite est réduit par une augmentation de température. La déstabilisation de l'ettringite ne s'accompagne d'aucune précipitation de phase sulfatée. Il est envisageable que les sulfates soient adsorbés sur les C-A-S-H [BAR 02] ou dissous dans la phase liquide de la suspension, étant donné que la concentration en sulfates de la phase liquide augmente légèrement en fonction de la température de cure (voir paragraphe 2.2.2.2).

Par ailleurs, à partir des figures *IV - 1*, *IV - 2* et *IV - 3*, nous pouvons constater que la présence des alcalins n'induit pas la précipitation de phases qui leur soient spécifiques, ce qui s'explique par la faible teneur en alcalins des systèmes et la grande solubilité de ces ions.

En résumé, tous les systèmes modèles sont constitués de C-A-S-H auxquels s'ajoutent des traces d'ettringite pour certains échantillons préparés à 20°C. L'augmentation de la température ou la présence d'alcalins en concentration variable ne font pas apparaître de nouvelles phases cristallines.

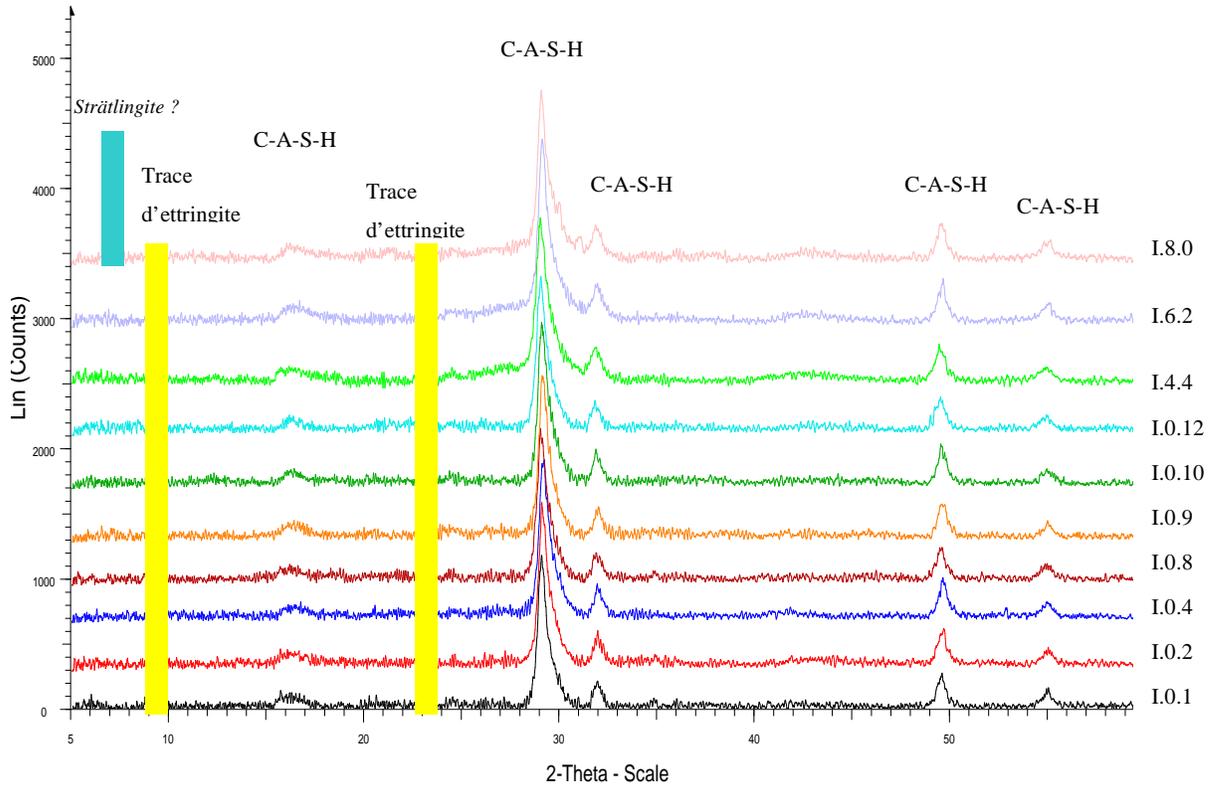


Figure IV - 1 : Exemple de diffractogrammes des systèmes modèles préparés à 20°C, correspondant aux différentes concentrations initiales en alcalins

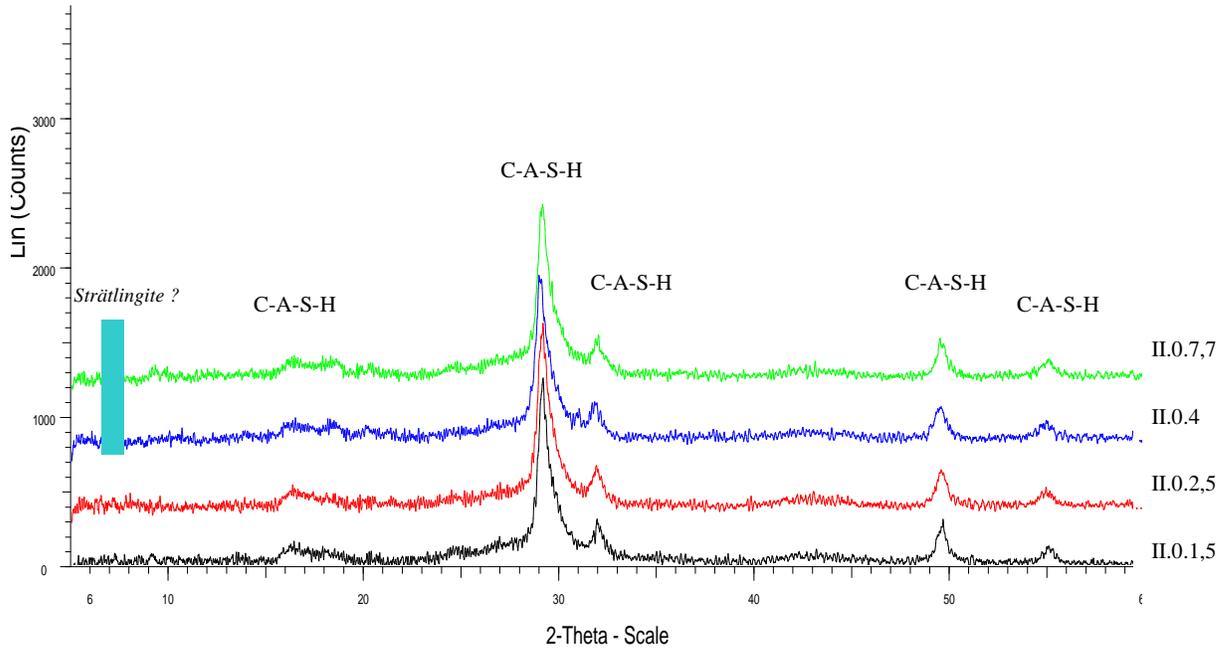


Figure IV - 2 : Exemple de diffractogrammes des systèmes modèles préparés à 50°C, correspondant aux différentes concentrations initiales en alcalins

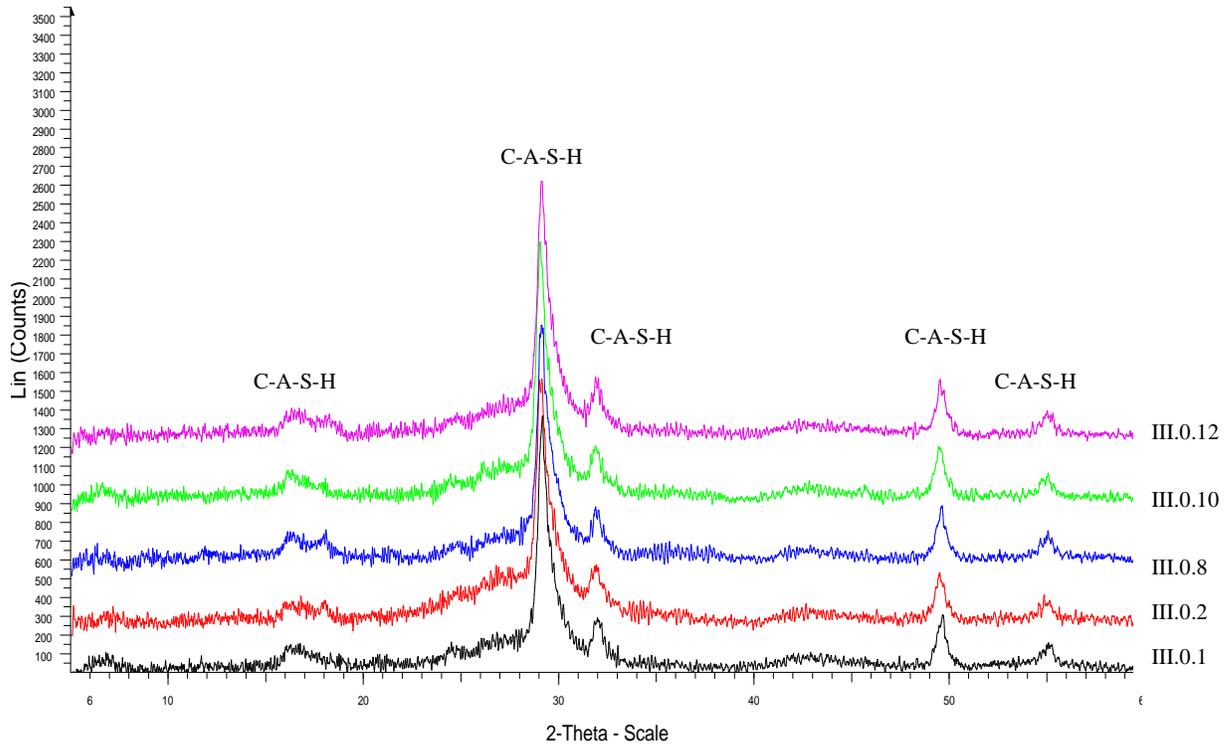


Figure IV - 3 : Exemple de diffractogrammes des systèmes modèles préparés à 80°C, correspondant aux différentes concentrations initiales en alcalins

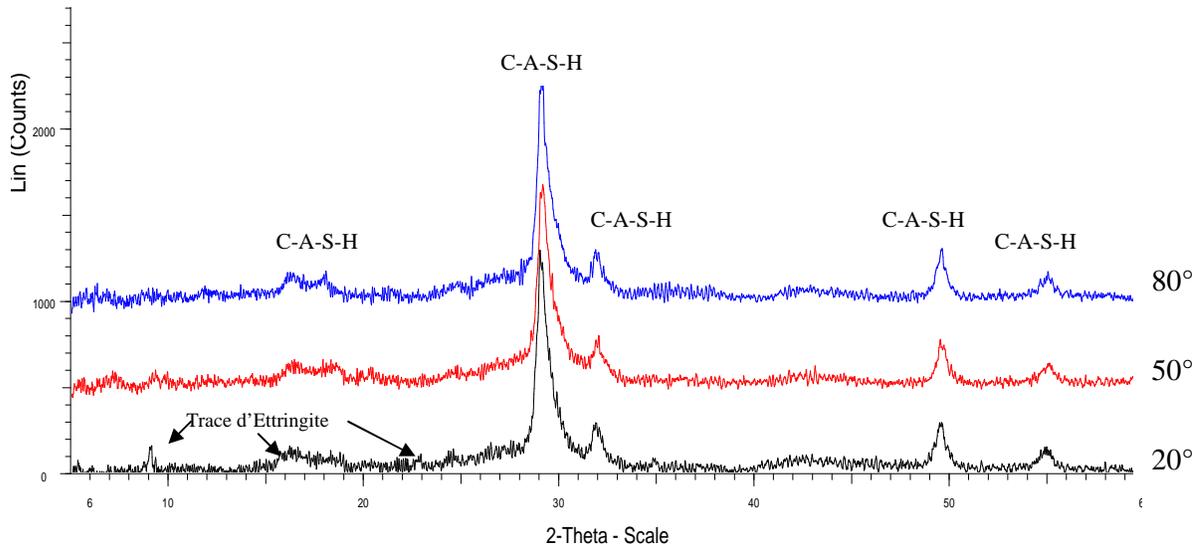


Figure IV - 4 : Influence de la température de cure sur la minéralogie des systèmes modèles (échantillons I.0.8, II.0.8, III.0.8)

2.2.1.2 Simulation thermodynamique de l'assemblage de phases

Grâce au logiciel de spéciation PHREEQC (base de données en annexe 4), les phases minérales thermodynamiquement stables et dont la présence est plausible ont pu être précisées à partir de la composition initiale du système. La composition minéralogique de la formulation modèle avec 1 mmol/L de potassium (échantillon I.0.1), représentant le ciment T1 à 20°C a été simulée. Les quantités introduites de CaO, SiO₂, CaSO₄, CaAl₂O₄ et KOH conduisent aux concentrations initiales suivantes :

$$[\text{Ca}] = 95,50 \text{ mmol/L}$$

$$[\text{Si}] = 183,32 \text{ mmol/L}$$

$$[\text{Al}] = 34,96 \text{ mmol/L}$$

$$[\text{S}] = 3,02 \text{ mmol/L}$$

$$[\text{K}] = 1,00 \text{ mmol/L}$$

Ces quantités de matière constituent les données d'entrée de la modélisation. Etant donné qu'une phase C-S-H est observée en DRX, la précipitation de cette phase est autorisée (le rapport Ca/Si = 0,8 étant le plus proche de celui des C-A-S-H des systèmes modèles (0,75) (voir paragraphe 2.2.1.4) a été choisi). Dans ces conditions, le système apparaît sursaturé par rapport à Al(OH)₃ (IS = 4,38) et SiO₂ amorphe (IS = 1,80) (la solution est également sursaturée par rapport à d'autres phases cristallines, mais qui n'ont pas été détectées en DRX, comme CAH₁₀, C₂ASH₈ ou la kaolinite). Il est logique qu'il reste de la silice en excès dans le système étant donnée la formulation de départ (formulation T1 : 37,5% CEMI, 32,5% FS, 30% cendres volantes, Rapport molaire : Ca/Si initial = 0,522). La précipitation de silice amorphe est donc autorisée.

De l'ettringite a été observée par DRX à 20°C dans quelques échantillons. Néanmoins, la très faible intensité des pics de diffraction ainsi que la concentration en sulfate dans la solution qui ne chute pas vraiment (voir *Figure IV - 1* et *Tableau IV - 7*) attestent d'une quantité d'ettringite précipitée très faible qui ne permet pas d'expliquer la disparition de l'aluminium de la solution. La présence de Al(OH)₃, prédite par la thermodynamique, a effectivement été mise en évidence dans l'échantillon II.0.7.7 par Microscopie Electronique à Transmission. Des particules n'ayant ni la morphologie des C-A-S-H ni celle de l'ettringite ont été observées (*Figure IV - 5*). L'analyse par diffraction électronique de ces particules montre qu'elles sont amorphes (*Figure IV - 5*) et les analyses élémentaires des particules observées font apparaître des zones très enrichies en Al et quasi-exemptes de Ca et Si (*Tableau IV - 2*).

% atomique	EDS6	EDS7	EDS8
O	69	69	69
Al	27	30	26
Si	1	0	1
Ca	3	1	4

Tableau IV - 2 : Résultats d'analyse MET/EDS de l'échantillon II.0.7,7 (zones riches en Al)

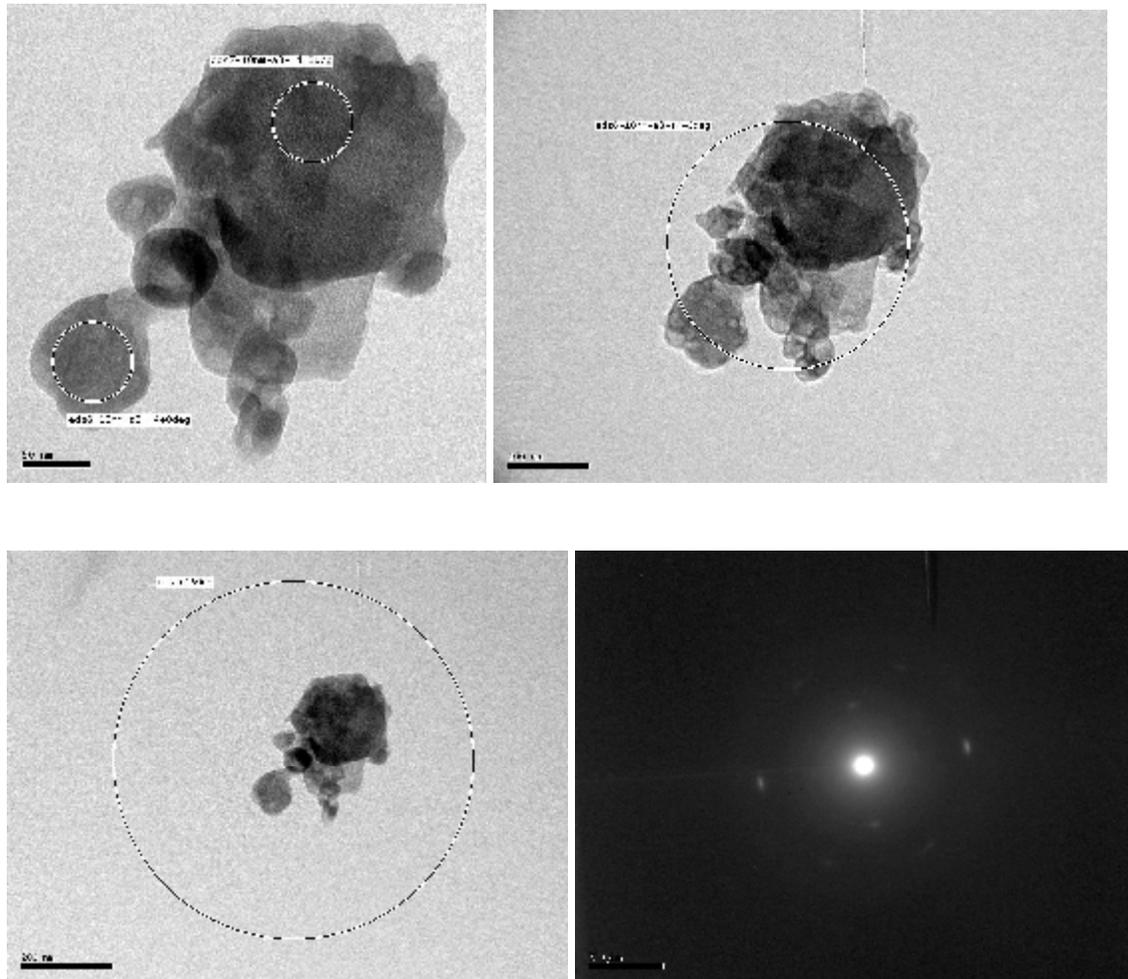


Figure IV - 5 : Résultats d'analyse MET/EDS de l'échantillon II.0.7,7 (zones riches en Al)

Il s'agit donc clairement de gel d'alumine, $\text{Al}(\text{OH})_3$. L'observation MET indique que cette phase n'est présente qu'en quantité minoritaire par rapport aux C-A-S-H.

Si l'on autorise la précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe en plus de SiO_2 amorphe et du C-S-H, on obtient alors une composition pour la solution d'équilibre relativement cohérente avec la composition expérimentale (*Tableau IV - 3*).

	[Ca ²⁺]	[Silicates]	[Al ³⁺]	[SO ₄ ²⁻]	[K ⁺]	pH
Composition ionique de la solution I.0.1	2,5	2,3	-	1,5	0,2	10,3
Composition simulée	4,0	4,1	0,04	3,0	1,0	10,1

Tableau IV - 3 : Comparaison des compositions ioniques de la solution I.0.1 expérimentale et simulée (toutes les concentrations sont données en mmol/L)

La solution devient alors sous-saturée par rapport à l'ettringite ($\text{IS} = -3,05$), ce qui explique l'absence quasi-totale de cette phase, sauf dans quelques échantillons à 20°C où elle est très faiblement présente. Il est possible que la présence en très faible quantité d'ettringite provienne d'une certaine hétérogénéité des échantillons ou peut-être d'un état d'équilibre non complètement atteint.

Il faut noter que le C-S-H formé doit sûrement contenir une certaine proportion d'aluminium, donc être du C-A-S-H, et que ce phénomène n'a pas été pris en compte dans la simulation. La quantité d'aluminium insérée dans le C-S-H en terme de rapport Al/Si sera discutée en détail dans le paragraphe 2.2.1.3. Le C-A-S-H étant moins soluble que le C-S-H [CHE 07], les concentrations en calcium et silicium expérimentales sont logiquement légèrement plus faibles que les concentrations simulées.

De même, l'adsorption d'ions sulfate et potassium n'est pas prise en compte, ce qui explique que leurs concentrations dans la solution simulée sont égales à leurs concentrations initiales.

2.2.1.3 Estimation des rapports Ca/Si et Al/Si du C-A-S-H

2.2.1.3.1 Microscope électronique à balayage

Cinq échantillons modèles préparés aux trois températures d'étude (I.0.8, I.0.12, I.8.0, II.0.12, III.0.12) ont été analysés par EDS. Un minimum de 20 mesures a été réalisé pour chacun des échantillons sur différentes zones.

Le calcul des rapports Ca/Si, Al/Si, Si/Ca, Al/Ca révèle une bonne homogénéité de chacune des poudres obtenues (*Figure IV - 6* et *Figure IV - 7*).

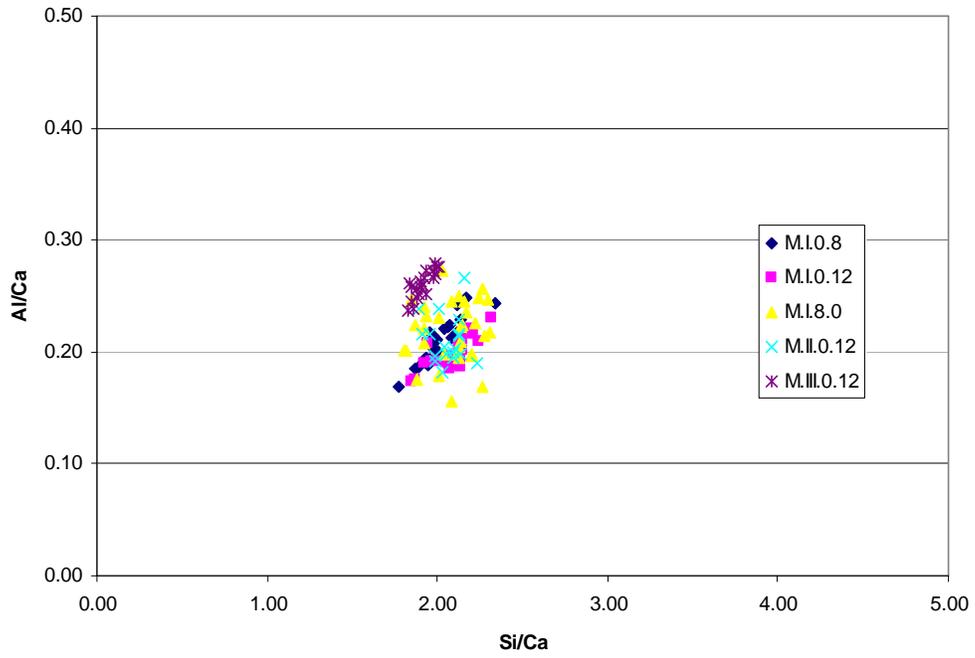


Figure IV - 6 : Localisation des résultats de microanalyse EDS dans le plan défini par les rapports Si/Ca (mol/mol) et Al/Ca (mol/mol)

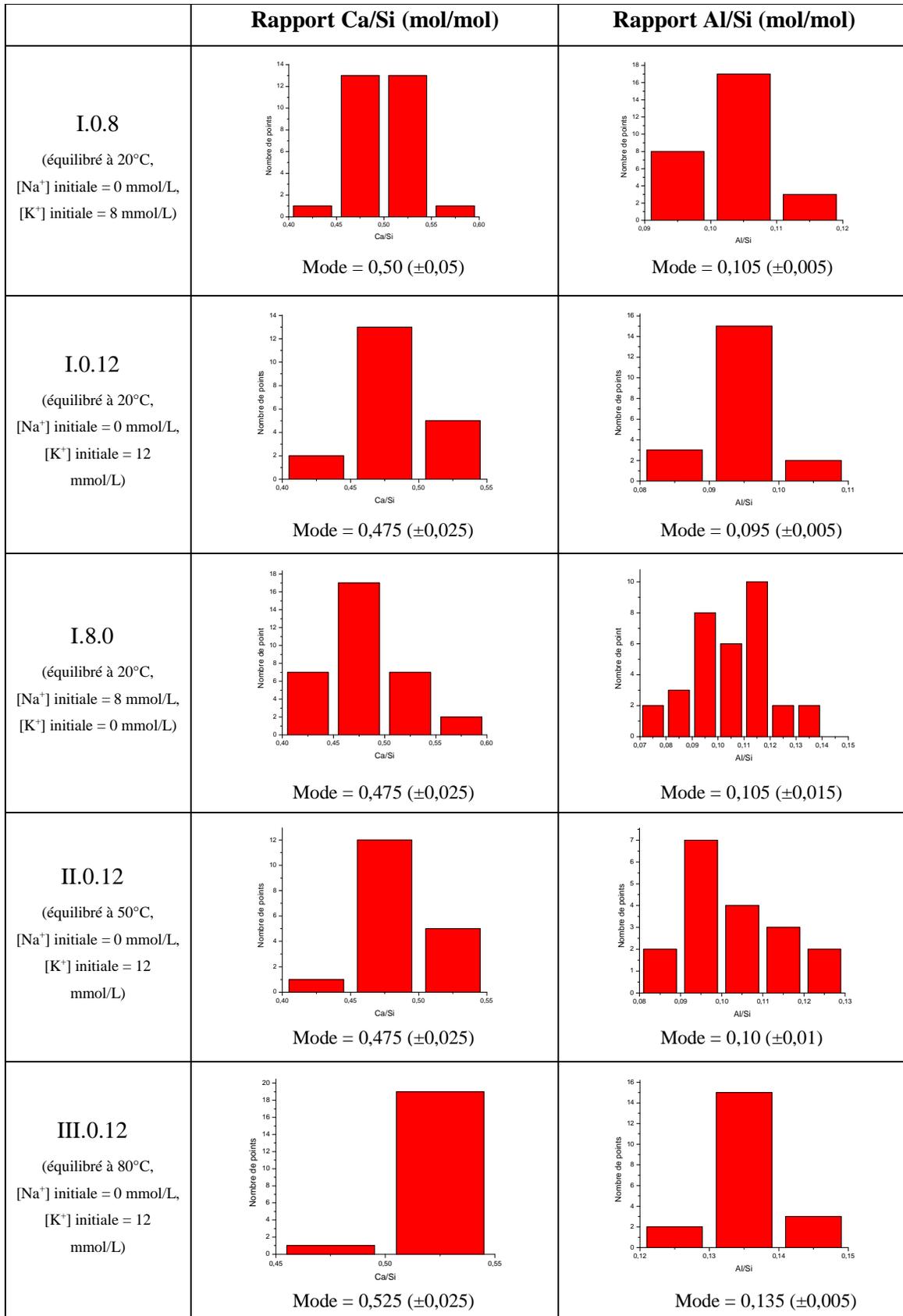


Figure IV - 7 : Densité de probabilité des rapports Ca/Si et Al/Si des systèmes modèles

La taille relativement importante de la sonde EDS en MEB (de l'ordre du μm^3) laisse supposer que les résultats obtenus doivent refléter la composition globale de l'échantillon, c'est-à-dire $\text{Ca/Si} = 0,52$ et $\text{Al/Si} = 0,19$. C'est le cas pour le rapport Ca/Si , mais pas pour le rapport Al/Si . Si la composition minéralogique proposée dans le paragraphe précédent est correcte, alors le rapport Al/Si résultant des analyses indique que la phase $\text{Al}(\text{OH})_3$ n'a pas été analysées par EDS(MEB). Le rapport Ca/Si obtenu par les microanalyses EDS est beaucoup plus faible que le rapport Ca/Si minimum observé dans des C-S-H ou C-A-S-H ($\text{Ca/Si} \geq 0,66$). Les rapports Ca/Si et Al/Si mesurés ne sont donc pas relatifs à des C-A-S-H purs mais à un mélange de C-A-S-H et de silice résiduelle. Cette silice résiduelle est en effet très bien dispersée et mélangée de façon intime avec les C-A-S-H. En conséquence, les rapports Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H purs sont certainement plus élevés que ceux présentés dans les figures *Figure IV - 6* et *Figure IV - 7*.

- ***Comparaison des systèmes modèles lors d'une hydratation à 20°C :*** nous n'observons aucune évolution significative des rapports Ca/Si et Al/Si du solide lors d'un changement de concentration en potassium (en comparant I.0.8 et I.0.12 qui contiennent initialement de 8,46 et 12,08 mmol/L respectivement) ou d'un changement de la nature des alcalins (en comparant I.0.8 et I.8.0 qui contiennent initialement des concentrations similaires en potassium et sodium respectivement) (*Figure IV - 7*). Autrement dit, la nature des alcalins et la concentration initiale en potassium dans la suspension n'ont pas d'influence sur les rapports Ca/Si et Al/Si du solide.
- ***Influence de la température d'hydratation :*** L'augmentation de la température de cure de 50°C à 80°C, pour les systèmes modèles contenant initialement d'environ 12 mmol/L de potassium dans la suspension (I.0.12, II.0.12, III.0.12), pourrait provoquer une augmentation légère des rapports Ca/Si et Al/Si (*Figure IV - 7*). Elle réduit également la dispersion des résultats d'analyse, ce qui pourrait indiquer une plus grande homogénéité du solide (*Figure IV - 6*). Par contre, il n'y a pas d'évolution significative entre 20°C et 50°C.

2.2.1.3.2 Détermination de la stoechiométrie du C-A-S-H

Les très faibles rapports Ca/Si obtenus par analyse EDS, avec l'existence de la silice résiduelle, témoignent de la formation de C-A-S-H de rapport Ca/(Al+Si) le plus faible, c'est-à-dire égal à 0,66 dans l'ensemble des systèmes modèles. Il est possible de corriger la valeur du rapport Al/Si obtenu afin de déterminer cette valeur pour le C-A-S-H seul.

- L'analyse EDS nous donne le rapport de l'aluminium dans le C-A-S-H sur le silicium total (C-A-S-H + silice) : $Al_{(C-A-S-H)}/Si = 0,1$
- La quantité totale de silice présente est connue : $Si = 183,32 \times 250 \times 10^{-3} = 45,83$ mmol
- d'où : $Al_{(C-A-S-H)} = 0,1 \times Si = 4,583$ mmol
- D'autre part, comme on est au point invariant C-S-H/silice, on sait que $Ca_{(C-S-H)}/Si_{(C-S-H)} = 0,66$. On peut supposer que ceci reste vrai pour le C-A-S-H. D'où :

$$Ca_{(C-A-S-H)}/(Al_{(C-A-S-H)} + Si_{(C-A-S-H)}) = 0,66 \quad (1)$$

- La quantité de calcium dans le C-A-S-H est égale à la quantité totale de calcium introduite, moins la quantité de calcium adsorbée sur la silice. En effet, la silice porte une charge de surface négative au pH de travail, qui est en partie compensée par des contre-ions calcium. Cette quantité a été estimée grâce à une étude de la silice seule (voir l'annexe 8), à 0,0536 mmol de Ca adsorbé pour 1 mmol de silice.

$$\begin{aligned} Ca_{(C-A-S-H)} &= Ca - Ca_{(SiO_2)} = 95,504 \times 250 \times 10^{-3} - 0,0536 \times (Si - Si_{(C-A-S-H)}) \\ &= 23,876 - 0,0536 \times 45,83 + 0,0536 \times Si_{(C-A-S-H)} \\ &= 21,4195 + 0,0536 \times Si_{(C-A-S-H)} \text{ mmol} \end{aligned} \quad (2)$$

Remarque : il est possible qu'une très faible quantité de calcium se trouve également adsorbée sur l'alumine. Néanmoins, cette dernière porte une charge de surface beaucoup moins négative que la silice dans les conditions de l'étude et la quantité de calcium adsorbée sur la silice est déjà faible (0,831 mmol) devant la quantité totale de calcium (23,876 mmol). Il est donc tout à fait raisonnable de négliger l'éventuelle quantité de calcium adsorbée sur $Al(OH)_3$.

- La résolution du système d'équations (1) et (2) donne : $Si_{(C-A-S-H)} = 30,33$ mmol
- et enfin : $Al_{(C-A-S-H)}/Si_{(C-A-S-H)} = 4,583/30,33 = 0,15$
- SiO_2 amorphe = $Si - Si_{(C-A-S-H)} = 45,83 - 30,33 = 15,50$ mmol

- $\text{Ca}_{(\text{SiO}_2)} = 0,0536 \times 15,50 = 0,831 \text{ mmol}$
- $\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ amorphe} = \text{Al} - \text{Al}_{(\text{C-A-S-H})} = 34,960 \times 250 \times 10^{-3} - 4,583 = 4,16 \text{ mmol}$
- $\text{Ca}_{(\text{C-A-S-H})} = 23,876 - 0,831 = 23,05 \text{ mmol}$

On ne retombe pas sur un rapport Al/Si de 0,19 (le rapport Al/Si global du système), ce qui prouve l'existence de $\text{Al}(\text{OH})_3$ non analysé par EDS(MEB) (la présence de l'Al dans les traces d'ettringite parfois observées à 20°C est négligeable). Par contre, il est très proche du rapport Al/Si du C-A-S-H obtenu dans les mêmes conditions par Chen et al. [CHE 07].

Il est notable de constater que les microanalyses par MET/EDS avec une taille de sonde beaucoup plus petite (faisceau de 10 nm défocalisé sur quelques dizaines de nm) conduisent aux mêmes résultats que ceux obtenus par MEB/EDS (Tableau IV - 4).

% atomique	EDS1	EDS9
O	66,3	62,5
Al	2,5	2,3
Si	20,5	23,9
Ca	10,2	10,8
Ca/Si	0,50	0,45
Al/Si	0,12	0,10

Tableau IV - 4 : Exemple de résultats d'analyse MET/EDS

Par conséquent, le mélange C-A-S-H/silice est très intime, et même par MET, il n'est pas possible de distinguer les 2 phases.

2.2.1.4 Bilan sur l'analyse du solide

La suspension T1 à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire au terme de son évolution dans les conditions imposées, est majoritairement composée de 3 phases solides : C-A-S-H (comprenant 23,05 mmol de Ca ; 30,33 mmol de Si ; 4,58 mmol d'Al, soit 23,05 mmol de $[\text{CaO} \cdot 1,32\text{SiO}_2 \cdot 0,1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$), silice amorphe (15,50 mmol) et $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe (4,16 mmol). De l'ettringite en très faible quantité est parfois observée à 20°C, mais jamais à 50°C et 80°C où elle est déstabilisée. Le C-A-S-H présente un rapport $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si}) = 0,66$ (étant donné qu'on est au point invariant avec la silice) et un rapport $\text{Al}/\text{Si} = 0,15$ en très bon accord avec la littérature dans ces conditions ; le rapport Ca/Si est alors de 0,75. Il est possible que la température ait un effet sur la stoechiométrie du C-A-S-H, mais les analyses effectuées ne la mettent pas en évidence clairement. Si l'influence de la température sur la stoechiométrie du C-A-S-H existe, elle doit être très limitée.

2.2.2 Composition de la solution interstitielle

La nature et la proportion des phases solides constituant les systèmes modèles ayant été précisées, il reste à étudier la composition de la phase liquide ainsi que l'influence de la température sur cette composition. La rétention des ions alcalins sera étudiée dans le chapitre suivant.

La composition de la fraction liquide des suspensions recueillie après filtration a été analysée par spectroscopie d'émission atomique (ICP). Le pH des suspensions a été mesuré pour chaque température avec une électrode de pH préalablement étalonnée avec des tampons portés à la même température.

La cohérence des résultats (prise en compte de toutes les espèces majeures et justesse des mesures) a été évaluée par comparaison du pH mesuré expérimentalement avec celui calculé à l'aide du logiciel Phreeqc Interactive.

2.2.2.1 Equilibre avec les phases solides à 20°C

Le pH de la suspension modèle et la composition de la fraction liquide recueillie après filtration sont présentés dans le *Tableau IV - 5*.

Le pH calculé à partir des concentrations est en bonne adéquation avec celui mesuré (écart $\leq 0,1$ unité de pH).

Echantillons	Ca	Si	Al	S	K	pH mesuré	pH calculé*
I.0.1	2,5	2,3	< 0.01	1,5	0,2	10,3	10,4

Tableau IV - 5 : Composition de la fraction liquide de la suspension I.0.1 préparée à 20°C (concentrations exprimées en mmol/L)

Le pH est de $10,3 \pm 0,1$, ce qui correspond au pH du point invariant du système CaO-SiO₂-H₂O pour lequel du gel de silice coexiste avec les C-S-H [DAM 95a]. Ce résultat est en bon accord avec l'étude minéralogique présentée précédemment.

Par ailleurs, la concentration de l'aluminium dans la phase liquide est inférieure à la limite de détection de la méthode d'analyse, ce qui confirme la présence d'une phase aluminatée très peu soluble qui a été identifiée comme étant Al(OH)₃ amorphe (voir paragraphe 2.2.1.2).

La concentration en ions sulfate (1,5 mmol/L) indique qu'une partie des sulfates reste dans la phase solide puisque la concentration initiale en ions sulfate est de 3,0 mmol/L.

2.2.2.2 Influence de la température

L'augmentation de la température de cure de 20°C à 80°C entraîne une réduction du pH des systèmes modèles de 1 à 1,2 unités (*Tableau IV - 6*). La variation des coefficients d'activité pourrait être une des origines de cette diminution de pH.

Echantillons	Ca	Si	Al	S	K	pH mesuré	pH calculé*
I.0.1	2,5	2,3	< 0.01	1,5	0,2	10,3	10,4
II.0.1,5	3,3	2,1	< 0.01	2,7	0,4	9,6	9,7
III.0.1	4,0	2,5	< 0.01	3,2	0,3	9,1	9,2

Tableau IV - 6 : Influence de la température de cure sur la composition de la fraction liquide des systèmes modèles (concentrations exprimées en mmol/L)

L'augmentation de la température provoque une augmentation légère de la concentration en calcium. Cette augmentation de la concentration en calcium avec la température provient d'une part de la dissolution des traces de l'ettringite et d'autre part de la solubilité plus élevée des C-S-H (C-A-S-H) en température [COU 00].

La fraction de sulfates solubles peut être quantifiée à partir de la différence entre la quantité totale de sulfates ajoutée sous forme de CaSO₄ (3,0 mmol/L) et la concentration restant en solution.

A 20 et 50°C, les fractions de sulfates en solution sont inférieures à 100% (comprises entre 31,9% et 67,4% pour des hydratations à 20°C et entre 54,1% et 91,0% pour des hydratations à 50°C), ce qui montre qu'une partie des sulfates reste dans la phase solide, sous forme de traces d'ettringite à 20°C et éventuellement adsorbés par le C-A-S-H à 20°C et 50°C [BAR 02].

En revanche, un relâchement total des sulfates dans le liquide est observé dans le cas des échantillons préparés à 80°C (fraction de sulfates relâchée ~ 100%). Il apparaît qu'à 80°C les C-A-S-H n'adsorbent pas de sulfates et qu'il y a donc bien dissolution de l'ettringite avec l'augmentation de température, et sans précipitation d'une autre phase sulfatée.

2.2.2.3 Influence de la présence d'alcalins sur la composition du système

L'ensemble des données concernant toutes les solutions, en fonction de la température, de la concentration et de la nature des alcalins, est répertorié dans les tableaux IV – 7 à IV – 10.

Echantillons	Ca	Si	Al	S	K	Na	pH mesuré	pH calculé*
I.8.0	1,1	4,5	-	2,2	-	5,5	10,3	10,2
I.6.2	1,3	3,6	0,01	2,1	0,4	4,0	10,5	10,2
I.4.4	1,0	4,5	-	1,3	1,0	2,8	10,4	10,1
I.2.6	1,9	3,7	-	2,5	1,9	1,5	10,2	9,9
I.0.1	2,5	2,3	-	1,5	0,2	-	10,3	10,4
I.0.1,5	2,6	3,5	-	1,6	0,4	-	10,2	10,1
I.0.2	2,0	3,1	-	1,0	0,5	-	10,3	10,2
I.0.2,5	2,7	3,2	-	2,0	0,8	-	10,1	10,1
I.0.3	2,0	3,8	-	1,3	1,0	-	10,1	10,0
I.0.4	1,9	3,8	-	1,4	1,5	-	10,1	9,9
I.0.5	1,5	4,2	-	0,9	1,7	-	10,3	10,0
I.0.6	1,6	2,5	-	1,3	1,6	-	10,4	10,3
I.0.7	1,2	3,7	-	1,0	2,3	-	10,4	10,1
I.0.7,7	1,2	4,3	-	1,2	2,7	-	10,3	9,9
I.0.8	1,2	3,4	-	1,3	2,6	-	10,4	10,1
I.0.9	1,2	3,4	-	1,5	2,9	-	10,4	10,0
I.0.10	1,0	4,5	-	1,4	3,5	-	10,4	9,9
I.0.12	0,9	4,9	-	1,5	4,2	-	10,4	9,9

* pH calculé à l'aide du logiciel Phreeqc Interactive v2.17.4137 (base de données en annexe 4) – Données d'entrée : concentrations mesurées en Ca, Al, Si, S, Na, K, charge balance : pH

Tableau IV - 7 : Composition de la solution des systèmes modèles préparés à 20°C (concentrations exprimées en mmol/L)

Echantillons	Ca	Si	Al	S	K	Na	pH mesuré	pH calculé*
II.8.0	1,4	4,0	-	2,6	-	5,4	9,6	9,4
II.7.1	1,0	6,4	-	2,1	0,4	5,9	9,4	9,4
II.6.2	1,7	4,4	-	2,8	0,6	4,8	9,4	9,3
II.5.3	1,6	4,5	-	2,5	1,0	3,9	9,5	8,3
II.4.4	1,6	3,5	-	2,2	1,1	2,9	9,5	9,0
II.3.5	1,9	2,8	-	2,5	1,4	2,2	9,6	9,5
II.2.6	1,9	3,7	-	2,4	2,0	1,6	9,5	8,6
II.1.7	1,9	3,7	-	2,2	2,7	0,9	9,6	9,9
II.0.12	0,6	5,5	-	0,8	4,3	-	9,9	9,8
II.0.10	1,4	3,3	-	2,3	3,6	-	9,8	9,5
II.0.9	1,4	3,4	-	2,0	3,2	-	9,7	9,5
II.0.8	2,1	4,2	-	2,6	3,9	-	9,5	9,7
II.0.7,7	1,9	3,2	-	2,5	2,9	-	9,6	9,5
II.0.7	2,2	3,3	-	2,4	2,4	-	9,5	9,2
II.0.6	2,6	2,9	-	2,6	1,9	-	9,5	9,1
II.0.5	2,7	2,6	-	2,4	1,6	-	9,5	9,1
II.0.4	2,5	3,9	-	2,2	1,6	-	9,6	9,4
II.0.3	2,6	3,8	-	1,6	1,2	-	9,5	9,8
II.0.2,5	2,6	3,8	-	2,1	0,9	-	9,5	9,4
II.0.2	3,0	2,8	-	2,2	0,6	-	9,5	8,6
II.0.1,5	3,3	2,1	-	2,7	0,4	-	9,6	9,7

* pH calculé à l'aide du logiciel Phreeqc Interactive v2.17.4137 (base de données en annexe 4) – Données d'entrée : concentrations mesurées en Ca, Si, S, Na, K, charge balance : pH

Tableau IV - 8 : Composition de la solution des systèmes modèles préparés à 50°C (concentrations exprimées en mmol/L)

Echantillons	Ca	Si	Al	S	K**	pH mesuré	pH calculé*
III.0.1	4,0	2,5	-	3,2	0,3	9,1	9,2
III.0.2	3,8	2,6	-	3,3	0,6	9,1	9,2
III.0.4	3,1	2,7	-	3,0	1,3	9,1	9,1
III.0.5	3,0	2,3	-	3,1	1,7	9,2	9,1
III.0.6	2,8	2,6	-	3,1	2,1	9,2	9,1
III.0.8	2,3	2,8	-	3,0	2,9	9,2	9,0
III.0.10	2,4	2,3	-	3,9	4,0	9,3	8,9
III.0.12	1,6	2,8	-	3,0	4,1	9,4	9,0

* pH calculé à l'aide du logiciel Phreeqc Interactive v2.17.4137 (base de données en annexe 4) – Données d'entrée : concentrations mesurées en Ca, Si, S, K, charge balance : pH

** En ce qui concerne les alcalins, en raison des difficultés expérimentales à 80°C, nous nous sommes limités dans ce qui suit à la caractérisation des systèmes modèles qui ne contiennent initialement que du potassium

Tableau IV - 9 : Composition de la solution des systèmes modèles préparés à 80°C (concentrations exprimées en mmol/L)

Echantillon	Cure	Ca	Si	Al	S	K	Na	pH mesuré	pH calculé*
I.0.2	20°C	2,0	3,1	-	1,0	0,5	-	10,3	10,2
II.0.2	50°C	3,0	2,8	-	2,2	0,6	-	9,5	8,6
III.0.2	80°C	3,8	2,6	-	3,3	0,6	-	9,1	9,2
I.0.4	20°C	1,9	3,8	-	1,4	1,5	-	10,1	9,9
II.0.4	50°C	2,5	3,9	-	2,2	1,6	-	9,6	9,4
III.0.4	80°C	3,1	2,7	-	3,0	1,3	-	9,1	9,1
I.0.5	20°C	1,5	4,2	-	0,9	1,7	-	10,3	10,0
II.0.5	50°C	2,7	2,6	-	2,4	1,6	-	9,5	9,1
III.0.5	80°C	3,0	2,3	-	3,1	1,7	-	9,2	9,1
I.0.6	20°C	1,6	2,5	-	1,3	1,6	-	10,4	10,3
II.0.6	50°C	2,6	2,9	-	2,6	1,9	-	9,5	9,1
III.0.6	80°C	2,8	2,6	-	3,1	2,1	-	9,2	9,1
I.0.8	20°C	1,2	3,4	-	1,3	2,6	-	10,4	10,1
II.0.8	50°C	2,1	4,2	-	2,6	3,9	-	9,5	9,7
III.0.8	80°C	2,3	2,8	-	3,0	2,9	-	9,2	9,0
I.0.10	20°C	1,0	4,5	-	1,4	3,5	-	10,4	9,9
II.0.10	50°C	1,4	3,3	-	2,3	3,6	-	9,8	9,5
III.0.10	80°C	2,4	2,3	-	3,9	4,0	-	9,3	8,9
I.0.12	20°C	0,9	4,9	-	1,5	4,2	-	10,4	9,9
II.0.12	50°C	0,6	5,5	-	0,8	4,3	-	9,9	9,8
III.0.12	80°C	1,6	2,8	-	3,0	4,1	-	9,4	9,0
I.2.6	20°C	1,9	3,7	-	2,5	1,9	1,5	10,2	9,9
II.2.6	50°C	1,9	3,7	-	2,4	2,0	1,6	9,5	8,6
I.4.4	20°C	1,0	4,5	-	1,3	1,0	2,8	10,4	10,1
II.4.4	50°C	1,6	3,5	-	2,2	1,1	2,9	9,5	9,0
I.6.2	20°C	1,3	3,6	0,01	2,1	0,4	4,0	10,5	10,2
II.6.2	50°C	1,7	4,4	-	2,8	0,6	4,8	9,4	9,3
I.8.0	20°C	1,1	4,5	-	2,2	-	5,5	10,3	10,2
II.8.0	50°C	1,4	4,0	-	2,6	-	5,4	9,6	9,4

* pH calculé à l'aide du logiciel Phreeqc Interactive v2.17.4137 (base de données en annexe 4) – Données d'entrée : concentrations mesurées en Ca, Si, S, Na, K, charge balance : pH

Tableau IV - 10 : Composition de la phase liquide des systèmes modèles (concentrations exprimées en mmol/L)

Quelle que soit la température, la contribution des alcalins au contrôle du pH est très faible (*Figure IV - 8*), celui-ci étant vraisemblablement gouverné par l'équilibre de dissolution du C-A-S-H.

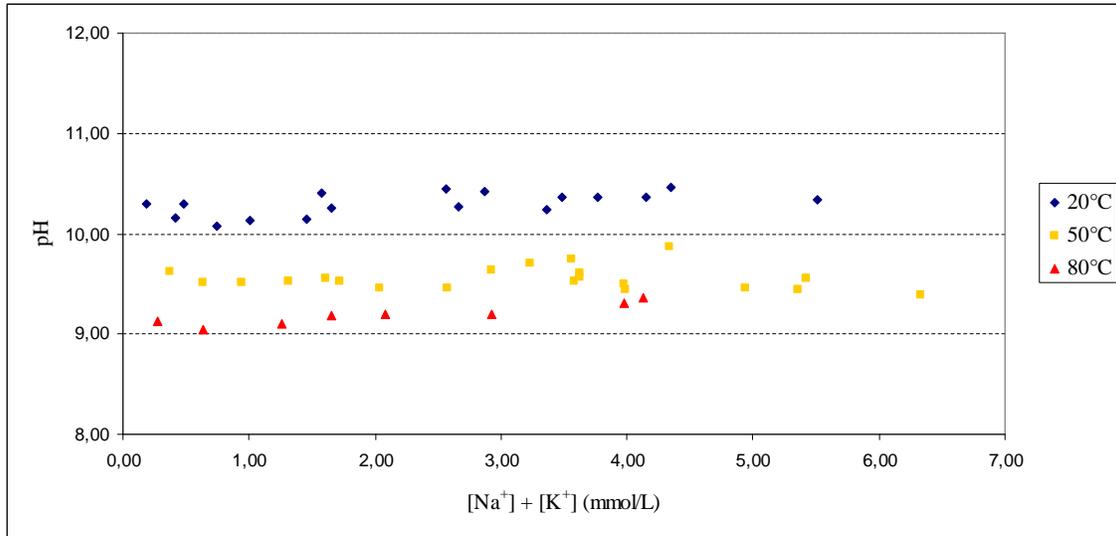


Figure IV - 8 : Evolution du pH en fonction de la concentration des alcalins en solution

Par ailleurs, pour une température donnée, il n'y a pas de tendance déterminée concernant l'évolution de la fraction de sulfates relâchée en fonction de la concentration en alcalin.

L'augmentation de la concentration en potassium est suivie par une diminution de la concentration en calcium et une augmentation de la concentration en silicium (*Figure IV - 9*, *Figure IV - 10* et *Figure IV - 11*). Ces évolutions pourraient témoigner d'une faible diminution du rapport Ca/Si qui n'a pas pu être clairement mise en évidence par MEB/EDS compte tenu de la dispersion des résultats d'analyse (*Figure IV - 7*). Il semble donc que lorsque du potassium est ajouté, le C-A-S-H s'appauvrit en calcium (diminution du rapport Ca/Si), mais la concentration en calcium en solution diminue du fait de la précipitation de plus de solide.

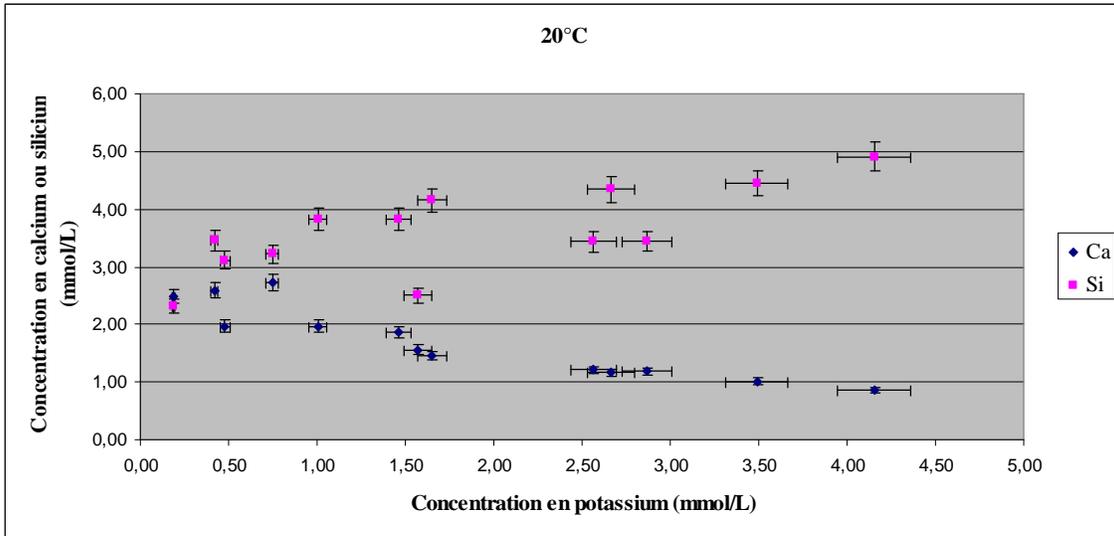


Figure IV - 9 : Evolution des concentrations en calcium et silicium en solution en fonction de la concentration en potassium à 20°C

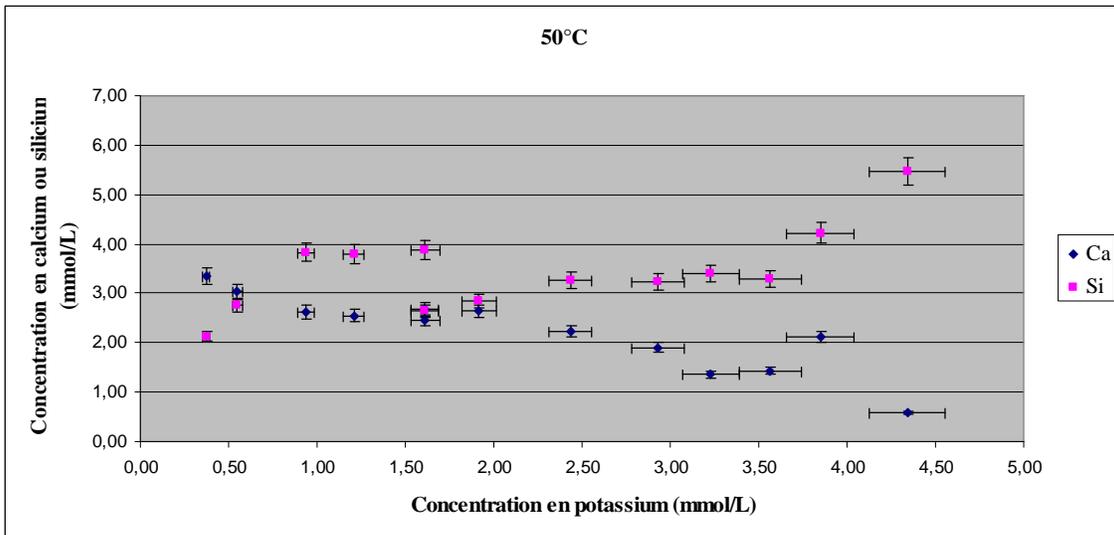


Figure IV - 10 : Evolution des concentrations en calcium et silicium en solution en fonction de la concentration en potassium à 50°C

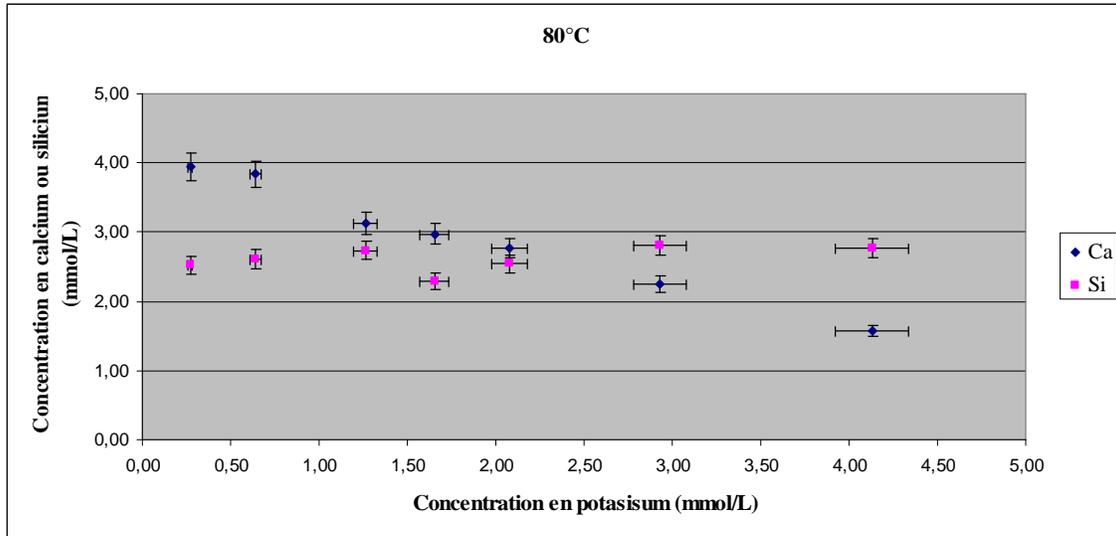


Figure IV - 11 : Evolution des concentrations en calcium et silicium en solution en fonction de la concentration en potassium à 80°C

2.3 Récapitulatif des résultats obtenus sur systèmes modèles du liant T1

- **Minéralogie**

- Une seule phase cristalline principale, correspondant à une phase de type C-A-S-H de stœchiométrie $[\text{CaO}.1,32\text{SiO}_2.0,1\text{Al}_2\text{O}_3.n\text{H}_2\text{O}]$, est observée dans l'ensemble des systèmes modèles, quelles que soient les conditions initiales de synthèse (température de cure, concentration initiale en alcalins, nature des alcalins). Les rapports Ca/Si et Al/Si des C-A-S-H sont respectivement de 0,75 et 0,15.
- Des traces d'ettringite sont parfois observées dans certains échantillons préparés à 20°C, mais disparaissent lors des cures en température.
- L'augmentation de la température de cure ou la présence d'alcalins en concentration variable ne font pas apparaître de nouvelles phases cristallines.
- La présence d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe a été prédite par des calculs thermodynamiques et confirmée par analyse MET.

- **Phase liquide**

Le pH des systèmes modèles conservés à 20°C est de $10,3 \pm 0,1$, ce qui correspond au pH du point invariant du système CaO-SiO₂-H₂O pour lequel du gel de silice coexiste avec les C-S-H. L'augmentation de la température de cure de 20°C à 80°C entraîne une réduction du pH de 1 à 1,2 unités.

Quelle que soit la température, la contribution des alcalins au contrôle du pH est très faible, celui-ci étant gouverné par l'équilibre entre les trois phases solides et la solution.

La concentration d'aluminium en solution est très faible (inférieure à la limite de détection), ce qui est cohérent avec la présence d'Al(OH)₃ dans le solide. L'augmentation de la température provoque une augmentation légère de la concentration en calcium, qui s'accompagne d'une diminution de la concentration en silicium. A 20 et 50°C, les fractions de sulfates en solution sont inférieures à 100%, ce qui montre qu'une partie des sulfates reste dans la phase solide, sous forme de traces d'ettringite à 20°C et est éventuellement adsorbée par les C-A-S-H. En revanche, un relâchement total des sulfates dans le liquide est observé dans le cas des échantillons préparés à 80°C.

3 Etude de l'hydratation accélérée des liants bas pH

L'objectif de ces essais est d'accélérer les réactions pour accéder à des taux d'hydratation élevés et décrire par une approche expérimentale simple l'évolution chimique des liants bas pH à long terme. Nous nous sommes focalisés pour cette étude sur un liant binaire qui a l'avantage d'une composition simple (B40 : 60% CEM I / 40% fumée de silice) ainsi que sur le liant ternaire T1 (37,5% CEM I / 32,5% fumée de silice / 30% cendres volantes). Pour accélérer les réactions, les phases cimentaires sont soumises à un « milling » : sous l'effet de l'agitation, les billes de zircon introduites dans les réacteurs permettent d'éroder les hydrates formés à la surface des grains, et de réexposer ainsi les phases anhydres à l'action de l'eau.

Remarque : L'apport d'énergie mécanique au système liant / eau est capable de modifier la nature des hydrosilicates précipités. L'hydratation de C₃S en suspension en présence de billes d'aluminium conduit par exemple à la formation d'afwillite [KAN 59]. Cette phase, dont la présence aurait remises en cause la méthode employée dans ce travail, n'a cependant jamais été observée dans le cas des liants bas pH [COD 07a].

3.1 Méthode expérimentale

Les essais sont menés à température contrôlée en l'absence de dioxyde de carbone. Le rapport eau/liant est fixé à 9 mL/g par l'ajout de 5 g de liant à 45 mL d'eau ultrapure désaérée. Ces paramètres et conditions sont identiques à ceux utilisés pour la préparation de suspensions afin d'évaluer le pH imposé par les liants hydratés (voir paragraphe 1.4 du chapitre II).

Le *Tableau IV - 11* récapitule le protocole utilisé pour les essais d'hydratation accélérée.

	Essais à température ambiante (20°C)	Essais en température (50°C et 80°C)
1	<ul style="list-style-type: none"> - Ajout de 5 g de liant (formulation B40 ou T1) à 45 mL d'eau, - ajout 51 g de billes en oxyde de zirconium (mélange de billes de différentes tailles, diamètre de 0,8 à 2,5 mm), - réacteur en polypropylène fermé hermétiquement et placé dans un Turbula, - agitation pendant 3 mois. 	<ul style="list-style-type: none"> - Ajout de 5 g de liant (formulation B40 ou T1) à 45 mL d'eau, - ajout 30 g de billes en oxyde de zirconium (diamètre de 2 à 2,5 mm), - réacteur en téflon hermétiquement fermé et conservé dans l'étuve à une température de 50 ou 80°C (les réacteurs sont placés dans des boîtes contenant de l'eau régulièrement renouvelées pour éviter la dessiccation pendant la cure), - agitation magnétique pendant 2 mois.
2	Après ces temps d'équilibrage, les suspensions sont laissées au repos sans agitation à leur température d'étude pendant 1 mois.	
3	<ul style="list-style-type: none"> - Séparation des billes, des phases liquides et solides par filtration, - mesure du pH du filtrat, - analyses des phases liquides par ICP / AES, - identification des phases solides par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage (MEB/EDS). 	<ul style="list-style-type: none"> - Mesure du pH de la suspension à la température de stockage des échantillons avec une électrode de pH préalablement étalonnée à la même température (voir <i>Tableau II - 7</i>), - séparation des billes, des phases liquides et solides par filtration à la température d'étude, - analyses des phases liquides par ICP / AES, - identification des phases solides par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage (MEB/EDS).

Tableau IV - 11 : Protocole utilisé pour les essais d'hydratation accélérée

3.2 Résultats

La *Figure IV - 12* donne un exemple de diffractogramme de l'échantillon B40 ayant subi une hydratation accélérée à 20°C. Aucune trace de C₃S ou C₂S n'est détectée, ces anhydres ayant totalement réagi.

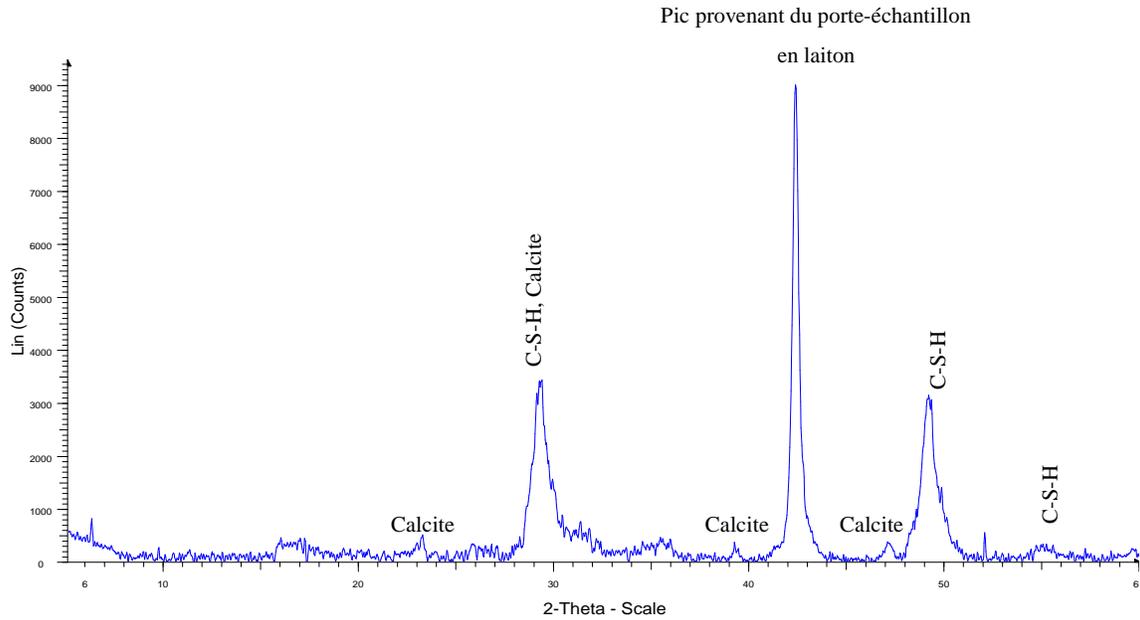


Figure IV - 12 : Diffractogramme de l'échantillon B40 ayant subi une hydratation accélérée à 20°C

La fraction d'eau liée des différents échantillons a été estimée par analyse thermogravimétrique (*Tableau IV - 12*). L'augmentation de cette fraction par rapport à celle des pâtes de liants bas pH âgées de 12 mois, notamment dans le cas de la formulation T1, confirme l'avancement plus important de l'hydratation des liants.

Système		20°C	50°C	80°C
B40	Hydratation accélérée	22,7	22,7	-
	Pâte de ciment	22,1	20,1	-
T1	Hydratation accélérée	22,3	16,6	18,4
	Pâte de ciment	16,6	15,1	14,2

Tableau IV - 12 : Fraction d'eau liée (%) des échantillons subis une hydratation accélérée et des pâtes de liants bas pH âgées de 12 mois

La *Figure IV - 13* présente la densité de probabilité des rapports Ca/Si et Al/Si du solide relatifs au liant T1 ayant subi une hydratation accélérée à 20°C.

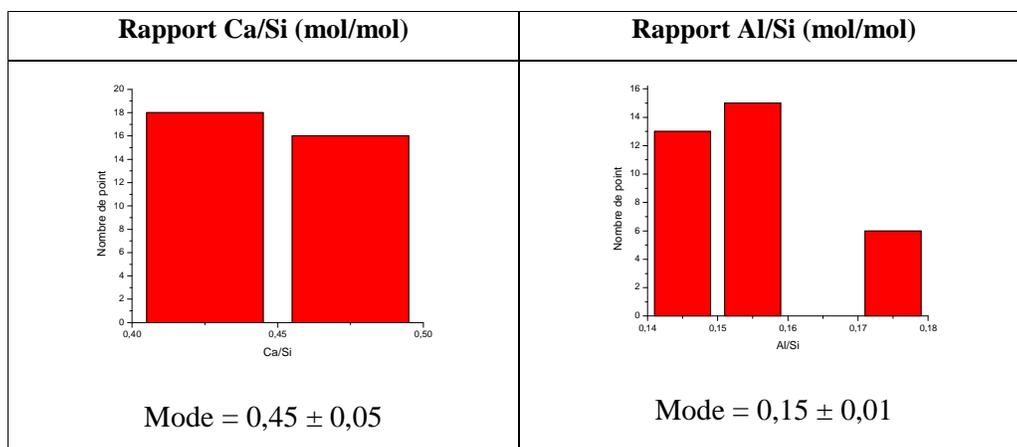


Figure IV - 13 : Densité de probabilité des rapports Ca/Si et Al/Si du liant T1 après hydratation accélérée à 20°C

Les résultats relatifs à l'hydratation accélérée des liants bas pH sont discutés dans le paragraphe 4 lors de la comparaison avec les résultats sur les systèmes modèles et les pâtes réelles.

4 Comparaison des systèmes

4.1 Assemblage minéralogique

Le *Tableau IV - 13* présente l'ensemble des phases observées par diffraction des rayons X dans les différents systèmes correspondant aux formulations B40 et T1 aux 3 températures de cure.

Système		Phases identifiées à 20°C	Phases identifiées à 50°C	Phases identifiées à 80°C
B40	Pâte de ciment (12 mois de cure)	C-A-S-H, ettringite, C ₂ S, trace de calcite	C-A-S-H, C ₂ S, trace de calcite	-
	Hydratation accélérée	C-A-S-H, trace de calcite	C-A-S-H, trace de calcite	-
T1	Pâte de ciment (12 mois de cure)	C-A-S-H, ettringite, mullite, quartz, C ₂ S, trace de calcite	C-A-S-H, mullite, quartz, C ₂ S, trace de calcite	C-A-S-H, mullite, quartz, C ₂ S, trace de calcite
	Hydratation accélérée	C-A-S-H, mullite, quartz, trace de calcite	C-A-S-H, mullite, quartz, trace de calcite	C-A-S-H, mullite, quartz, trace de calcite
	Systèmes modèles	C-A-S-H, trace d'ettringite dans certains échantillons	C-A-S-H	C-A-S-H

Tableau IV - 13 : Phases identifiées dans les différents systèmes relatifs aux formulations B40 et T1 aux différentes températures de cure

- Tous les systèmes contiennent principalement des C-A-S-H.
- Le C_2S n'est présent que dans les pâtes de ciment car leur hydratation n'est pas totale.
- De même, l'ettringite est observée dans toutes les pâtes de ciment conservées à température ambiante alors qu'elle n'est présente à l'état de trace que dans certains échantillons modèles, et absente dans les liants ayant subi une hydratation accélérée.

Les *Tableau IV - 14* à *IV - 16* présentent les rapports Ca/Si et Al/Si du solide et des C-A-S-H mesurés sur les différents systèmes relatifs à la formulation T1.

Système	Rapport Ca/Si des C-A-S-H (mol/mol)	Rapport Ca/Si du solide (mol/mol)	Rapport Al/Si des C-A-S-H (mol/mol)	Rapport Al/Si du solide (mol/mol)
Pâte de ciment (6 mois de cure)	$0,75 \pm 0,05$	-	$0,07 \pm 0,01$ (déterminé par EDS) $0,12 \pm 0,02$ (déterminé par RMN)	-
Hydratation accélérée	-	$0,45 \pm 0,05$	-	$0,15 \pm 0,01$
Systèmes modèles	0,75	$0,475 \pm 0,025$	0,15	$0,095 \pm 0,005$

Tableau IV - 14 : Rapports Ca/Si et Al/Si mesurés sur les différents systèmes correspondant à la formulation T1, cure à 20°C

Système	Rapport Ca/Si des C-A-S-H (mol/mol)	Rapport Al/Si des C-A-S-H (mol/mol)
Pâte de ciment (6 mois de cure)	$0,725 \pm 0,025$	$0,05 \pm 0,01$ (déterminé par EDS) $0,14 \pm 0,03$ (déterminé par RMN)
Systèmes modèles	0,75	0,15

Tableau IV - 15 : Rapports Ca/Si et Al/Si mesurés sur les différents systèmes correspondant à la formulation T1, cure à 50°C

Système	Rapport Ca/Si des C-A-S-H (mol/mol)	Rapport Al/Si des C-A-S-H (mol/mol)
Pâte de ciment (6 mois de cure)	0,675 ± 0,025	0,035 ± 0,005 (déterminé par EDS) 0,12 ± 0,02 (déterminé par RMN)
Systèmes modèles	0,75	0,15

Tableau IV - 16 : Rapports Ca/Si et Al/Si mesurés sur les différents systèmes correspondant à la formulation T1, cure à 80°C

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.1.4, les C-A-S-H des systèmes modèles ont pour stoechiométrie $[\text{CaO}.1,32\text{SiO}_2.0,1\text{Al}_2\text{O}_3]$, ce qui correspond à un rapport Ca/Si de 0,75 en bon accord avec le mode principal ($0,75 \pm 0,05$) de la distribution de rapports Ca/Si mesurés par microanalyse EDS sur la pâte de ciment T1 hydratée 6 mois à température ambiante. Une valeur inférieure ($0,45 \pm 0,05$) a été obtenue sur le liant ayant subi une hydratation accélérée. Celle-ci correspond toutefois probablement à un mélange de C-A-S-H, de fumée de silice et de cendres volantes résiduelles, les constituants du liant ayant en effet été très bien dispersés par le broyage.

Le rapport Al/Si des C-A-S-H des systèmes modèles a été estimé à 0,15 pour toutes les températures de cure (20, 50 et 80°C). Cette valeur est assez proche de celle obtenue par RMN sur pâte de liant âgée de 6 mois, mais nettement supérieure à celle estimée par microanalyse sur ce même matériau (Tableaux IV - 14 à IV - 16).

Une valeur plus faible du rapport Al/Si dans les pâtes âgées de 6 mois pourrait s'expliquer d'une part par la formation de l'ettringite, qui consomme une partie d'Al, et d'autre part par la présence d'Al dans les cendres volantes qui n'ont pas encore réagi. Lorsque l'hydratation du liant est plus avancée, ce qui correspond au cas des hydratations accélérées et des systèmes modèles, les cendres volantes réagissent et l'ettringite disparaît si bien que le rapport Al/Si du C-A-S-H augmente (Tableau IV - 13).

4.2 Solution associée

4.2.1 pH des suspensions

Le *Tableau IV - 17* présente le pH mesuré pour les différents systèmes correspondant aux formulations B40 et T1 à 20, 50 et 80°C. Quel que soit le système, les deux tendances suivantes sont observées :

- le pH diminue par augmentation de la température de cure,
- pour une température ou un type d'hydratation donné (pâte de ciment ou hydratation accélérée), la formulation T1 conduit toujours au pH le plus faible.

Si l'on tient compte d'une imprécision dans la mesure de pH de $\pm 0,1$ unité, il apparaît que les différences de pH sont les plus importantes à 20°C. A cette température, la pâte de ciment, la moins hydratée, conduit au pH le plus élevé. Le liant ayant subi l'hydratation accélérée n'a probablement pas atteint son état d'équilibre car il conduit à un pH un peu supérieur à celui du système modèle. L'augmentation de la température accélère l'hydratation du liant si bien qu'à 50°C, seule la pâte de ciment génère un pH supérieur au pH d'équilibre. A 80°C, les trois systèmes fournissent des résultats équivalents.

Système		20°C	50°C	80°C
B40	Pâte de ciment (12 mois de cure)	11,5	10,2	-
	Hydratation accélérée	10,9	10,3	-
T1	Pâte de ciment (12 mois de cure)	11,1	10,1	9,1
	Hydratation accélérée	10,7	9,7	9,0
	Systèmes modèles (I.0.8, II.0.8, III.0.8)	10,4	9,5	9,2

Tableau IV - 17 : pH des suspensions cimentaires des différents systèmes

4.2.2 Composition de la solution

Les *figures IV - 14 à IV - 18* comparent les concentrations des éléments présents dans la phase liquide des différents systèmes relatifs aux formulations T1 et B40. Les échantillons I.0.8, II.0.8, III.0.8 sont des représentants pour des systèmes modèles portant sur la formulation T1.

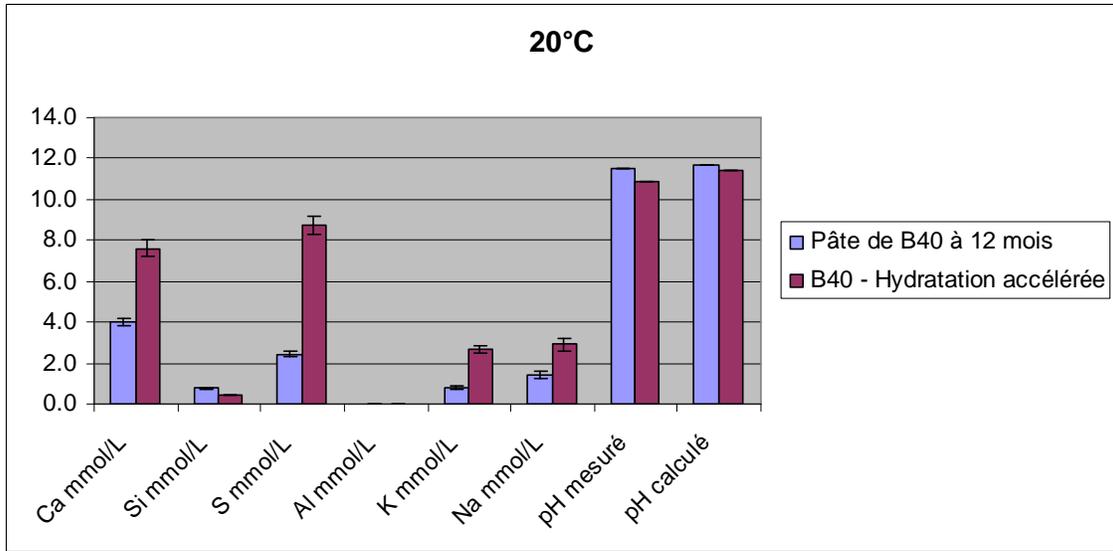


Figure IV - 14 : Comparaison de la composition de la phase liquide des différents systèmes relatifs à la formulation B40 à 20°C

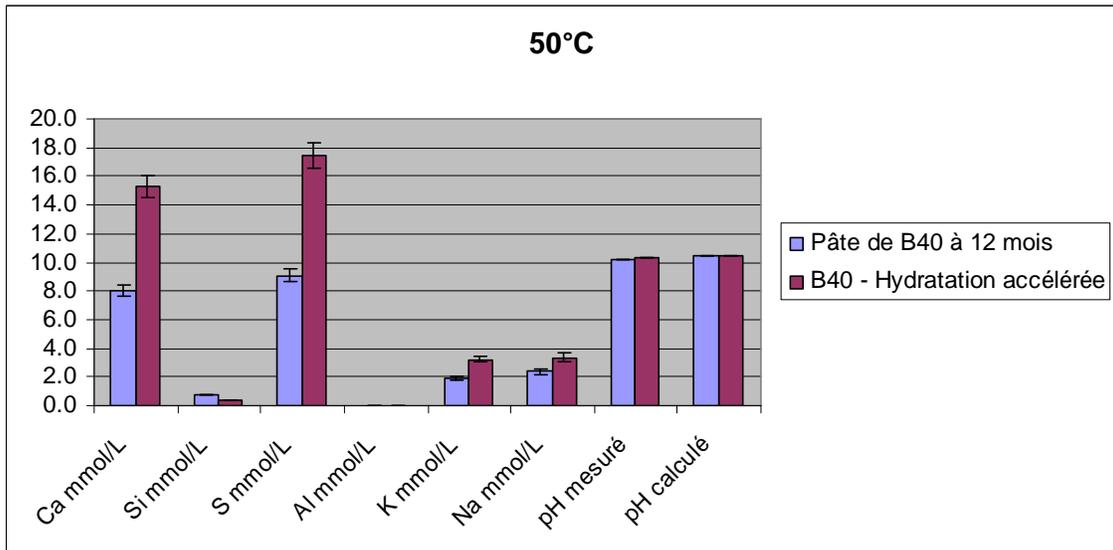


Figure IV - 15 : Comparaison de la composition de la phase liquide des différents systèmes relatifs à la formulation B40 à 50°C

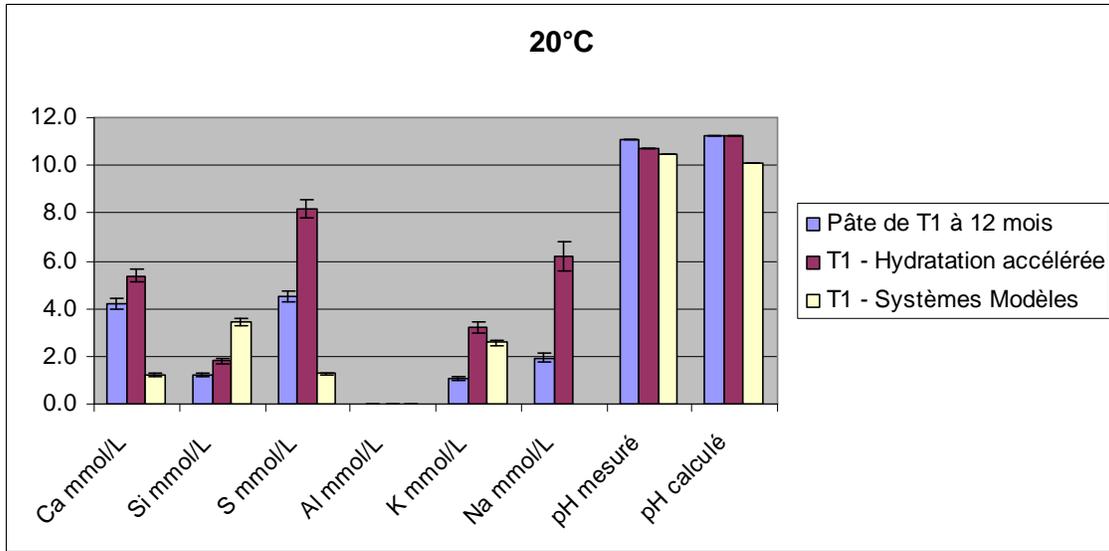


Figure IV - 16 : Comparaison de la composition de la phase liquide des différents systèmes relatifs à la formulation T1 à 20°C

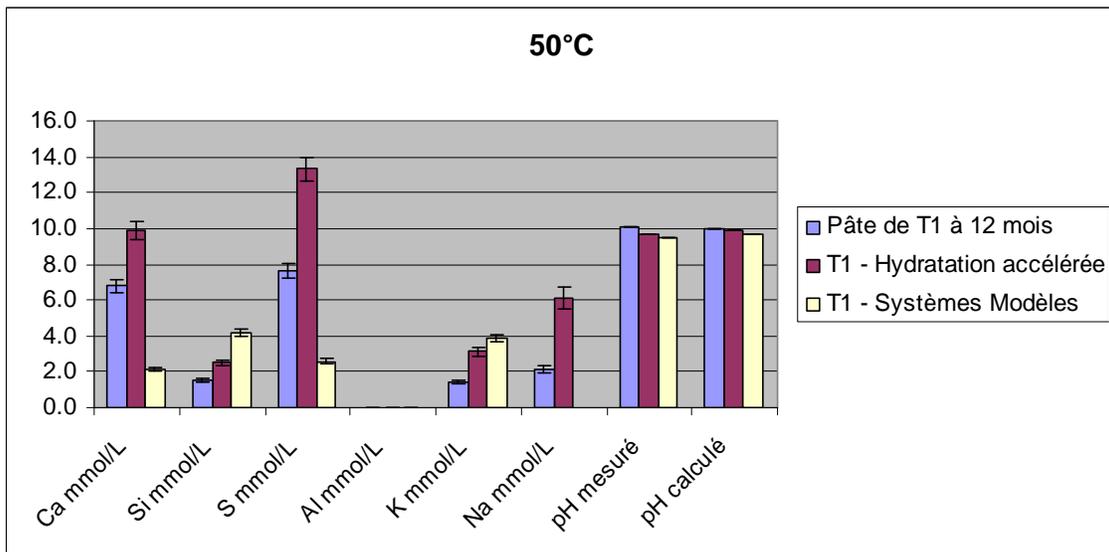


Figure IV - 17 : Comparaison de la composition de la phase liquide des différents systèmes relatifs à la formulation T1 à 50°C

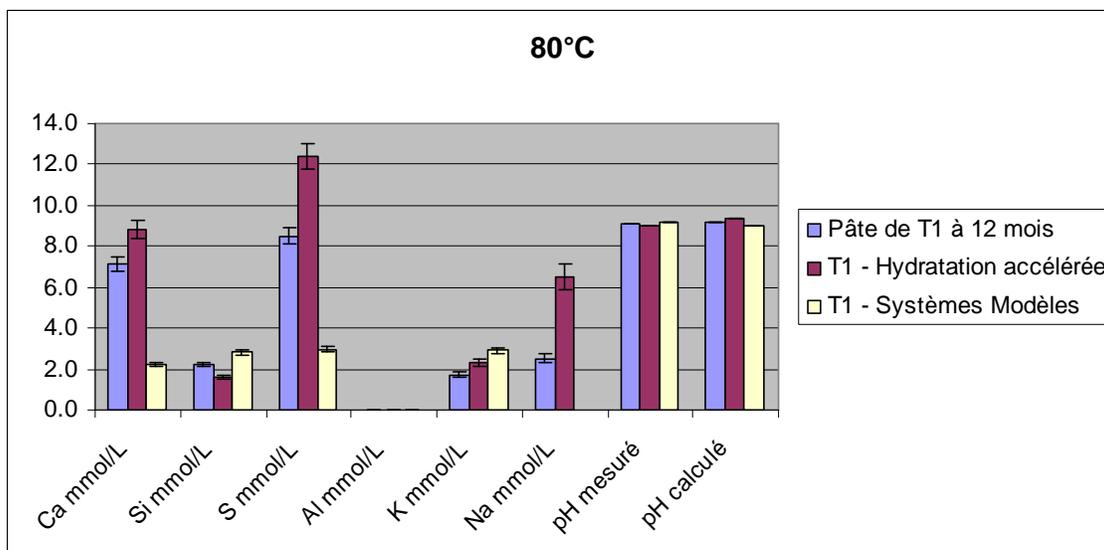


Figure IV - 18 : Comparaison de la composition de la phase liquide des différents systèmes relatifs à la formulation T1 à 80°C

Les colonnes relatives aux concentrations en Al ne sont pas visibles sur ces figures car leurs valeurs sont très faibles (inférieures à 0,04 mmol/L pour les pâtes de ciment et les hydratations accélérées ou inférieures à la limite de détection pour les systèmes modèles).

Dans les suspensions ayant subi l'hydratation accélérée :

- la concentration en soufre est supérieure à celle obtenue sur les pâtes, principalement à 20 et 50°C, ce qui peut s'expliquer par l'absence d'ettringite dans le solide ;
- la concentration en alcalins est accrue principalement du fait d'une moins bonne rétention par le C-A-S-H suite à la diminution de sa charge de surface induite par la diminution du pH. Ce point sera détaillé dans le chapitre V. On peut noter que dans le cas du liant T1 à 80°C, le pH est le même que celui relatif à la pâte âgée de 12 mois (pH = 9,0 et 9,1). On observe cependant une augmentation de la concentration en alcalins qui pourrait provenir de la mise en solution des alcalins contenus dans les cendres volantes lors du broyage ;
- on observe une plus forte concentration en calcium, notamment pour la formulation B40.

Remarque : la concentration en sulfates des systèmes modèles est très inférieure à celle des pâtes de liant et des échantillons ayant subi une hydratation accélérée, en raison d'une augmentation d'un facteur de 5 du volume de la suspension.

5 Conclusions

L'objectif de ce chapitre était d'évaluer l'influence de la composition chimique du liant bas pH et de la température sur ses caractéristiques thermodynamiques à l'équilibre. Pour y parvenir, nous avons adopté une approche expérimentale procédant par l'analyse de l'évolution de systèmes modèles simulant les différentes compositions chimiques de liants. Cette approche s'est révélée adaptée dans la mesure où les états finaux obtenus dans le cas des systèmes modèles sont comparables à ceux obtenus par hydratation accélérée, en particulier à 50 et 80°C. Cette similitude d'évolution montre qu'il est possible de prévoir l'évolution à long terme d'un système complexe par une approche expérimentale simple.

Tous les systèmes contiennent principalement des C-A-S-H dont la stœchiométrie à l'équilibre thermodynamique vérifie $\text{Ca/Si} = 0,75$ et $\text{Al/Si} = 0,15$ pour le liant T1. Ces hydrates sont alors associés à de l'hydroxyde d'aluminium et de la silice amorphes. L'ettringite, observé dans les pâtes conservées à 20°C jusqu'à l'échéance d'un an, est amenée à se déstabiliser à long terme, les ions sulfates libérés se retrouvent en partie adsorbés sur les C-A-S-H et en partie dans la solution interstitielle à 20°C et 50°C, ou en totalité dans la solution interstitielle à 80°C. L'écart entre pâte de ciment âgée d'un an et système modèle est d'autant plus important que la pâte est moins hydratée (20°C > 50°C > 80°C). Les pH finaux de la pâte T1 la plus prometteuse à l'équilibre seraient autour de 10,7 à 20°C, 9,7 à 50°C et 9,0 à 80°C.

CHAPITRE V

Etude de la rétention des alcalins par les liants

bas pH hydratés

et de la sélectivité Na^+/K^+

1 Introduction

L'objectif ultime de ce travail de thèse est la localisation des alcalins au sein des pâtes de liant bas pH. En effet, des caractérisations, réalisées sur pâtes de liants bas pH hydratées [COD 07a], ont mis en évidence une très forte réduction, par un facteur 20 à 40, des concentrations en sodium et potassium dans la solution porale, par rapport aux pâtes de ciments Portland. Par ailleurs, le type de rétention mis en œuvre reste à déterminer. Cet élément est important pour juger la capacité effective des liants bas pH à réduire le panache alcalin qui pourrait être relâché dans le stockage.

Ce dernier chapitre présente l'étude de la rétention des alcalins aux trois températures d'étude par les pâtes de ciment B40, T1 et T3 après 6 mois d'hydratation, puis par le système modèle T1. Des modélisations Monte Carlo ont été réalisées afin de tenter d'expliquer le mécanisme de sorption des alcalins sur les hydrates ainsi que la sélectivité de sorption sodium / potassium mise en évidence expérimentalement.

2 Etude sur pâtes de liants bas pH

Dans son usage le matériau à base de liants bas pH va subir une lixiviation par l'eau du stockage. C'est pourquoi une étude de la désorption des alcalins a été effectuée par mise en contact d'un échantillon broyé (à une granulométrie inférieure à 80 µm) de pâte préparée à partir des liants B40, T1, T3 après 6 mois d'hydratation (*Tableau V - 1*). Des masses de 1 g de ciment broyé sont introduites dans différents volumes d'eau ultrapure désaérée donnant ainsi des suspensions de différents rapports liquide/solide. On fait varier ainsi artificiellement la concentration en alcalins dans l'objectif d'évaluer la capacité de rétention des alcalins par les pâtes de liants bas pH. La relation entre les alcalins en solution et les alcalins retenus par les pâtes de différentes formulations est reportée sur les *figures V - 1 à V - 3*.

1	Préparation d'eau ultrapure désaérée par ébullition pendant une heure puis refroidissement sous flux d'azote
2	Dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote, ajout de 1 g de pâte de ciment broyée à une granulométrie inférieure à 80 µm à 9, 18 ou 36 mL d'eau ultrapure désaérée (correspondant aux rapports liquide/solide = 9, 18 ou 36 mL/g) et fermeture des réacteurs en polypropylène
3	Agitation pendant 1 semaine de la suspension à la température de stockage des échantillons : <ul style="list-style-type: none"> - échantillons à 20°C placés dans un agitateur rotatif dans une salle thermostatée à 20±1 °C, - échantillons 50°C placés dans un bain thermostaté équipé d'une agitation en va-et-vient - échantillons à 80°C placés dans un bain thermostaté équipé d'agitateurs magnétiques immersibles
4	A l'échéance d'une semaine, mesure du pH de la suspension à la température de stockage des échantillons avec une électrode de pH préalablement étalonnée à la même température Tampons utilisés : Borate (T = 20°C : pH = 9,23, T = 50°C : pH = 9,01, T = 80°C : pH = 8,88) Ca(OH) ₂ (T = 20°C : pH = 12,63, T = 50°C : pH = 11,71, T = 80°C : 10,99) Vérification de l'étalonnage avec un tampon carbonate (T = 20°C: pH = 10,06, T = 50°C: pH = 9,83, T = 80°C: pH = 9,73)
5	Filtration de la suspension à sa température d'étude et acidification du filtrat pour analyse ultérieure par ICP (ajout de 200 µL d'acide nitrique à 34% pour environ 10 mL de filtrat – acide ajouté dans la fiole à vide avant filtration)

Tableau V - 1 : Protocole pour l'étude de désorption des alcalins

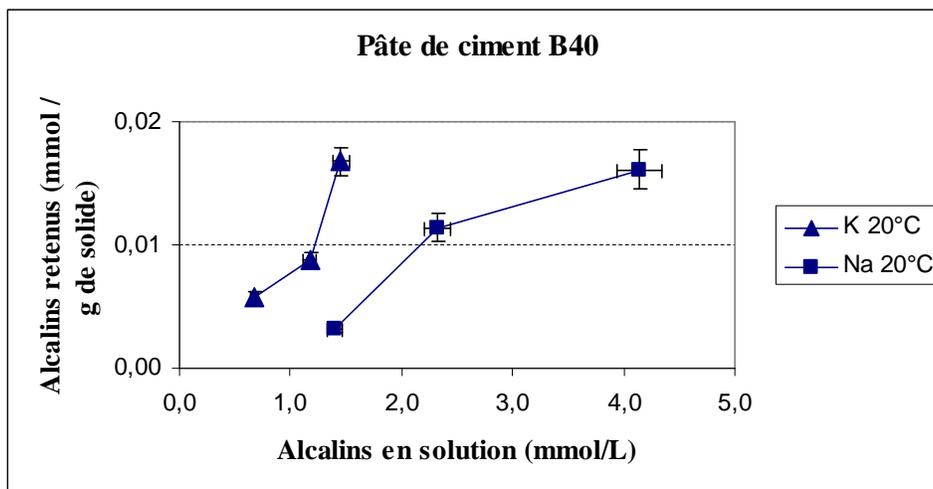


Figure V - 1 : Rétention des alcalins par la pâte de ciment B40 à 20°C

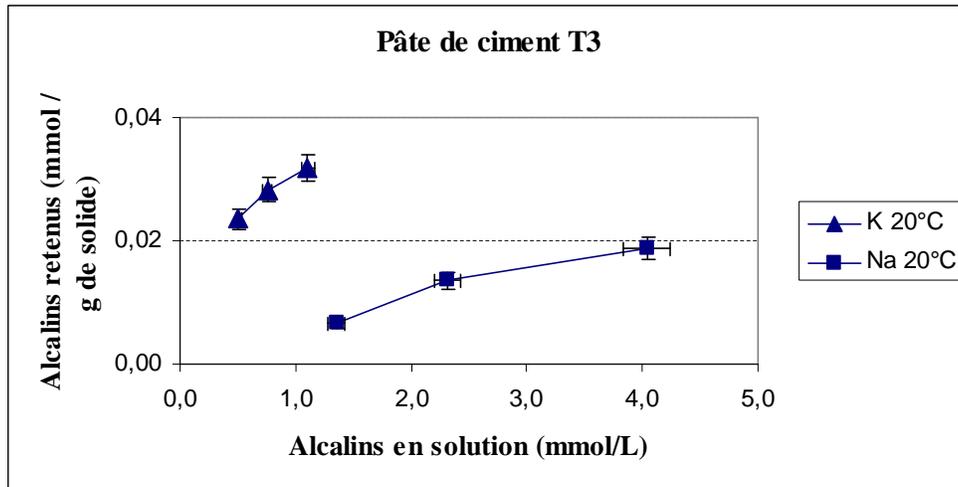


Figure V - 2 : Rétention des alcalins par la pâte de ciment T3 à 20°C

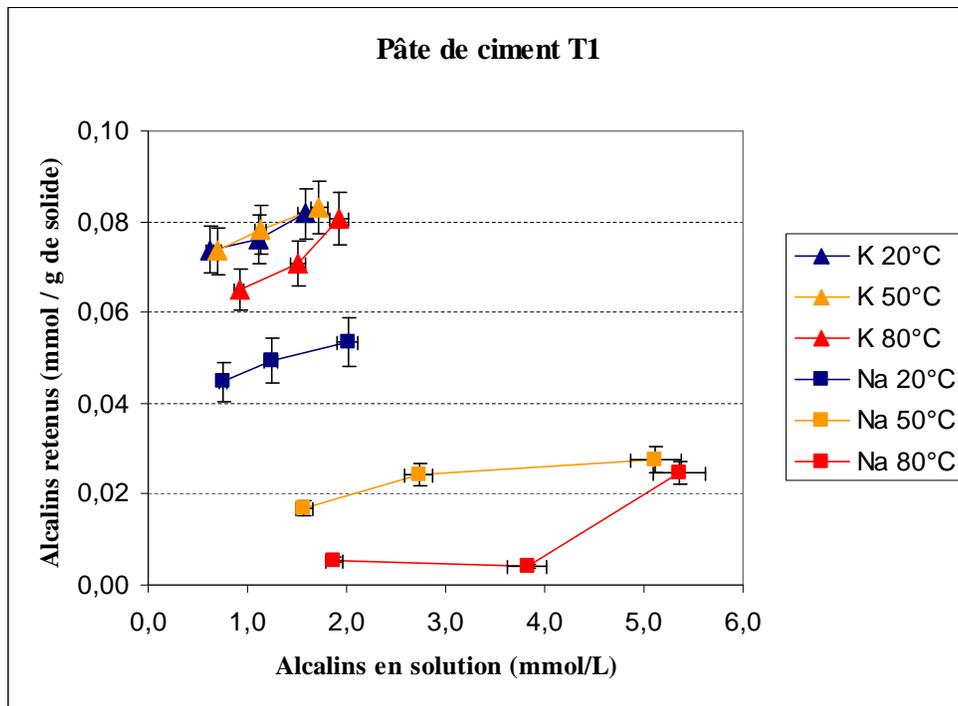


Figure V - 3 : Rétention des alcalins par la pâte de ciment T1 aux différentes températures

Il apparaît que le potassium est beaucoup mieux retenu par le solide que le sodium pour les trois formulations étudiées. Si la température ne semble pas avoir d'effet sur la quantité de potassium retenu, il n'en est pas de même pour le sodium dont la rétention sur le solide diminue nettement avec la température.

3 Etude sur systèmes modèles

3.1 Influence de la nature de l'alcalin sur la rétention à une température donnée

Les Figure V - 4 et Figure V - 5 présentent l'évolution de la concentration des alcalins dans le solide en fonction de leur concentration en solution. Les données sont disponibles dans les Tableaux IV – 7 à IV – 10 du chapitre IV. Une linéarité est mise en évidence (aucun plateau de saturation n'est observé) sur toute la gamme de concentrations étudiées.

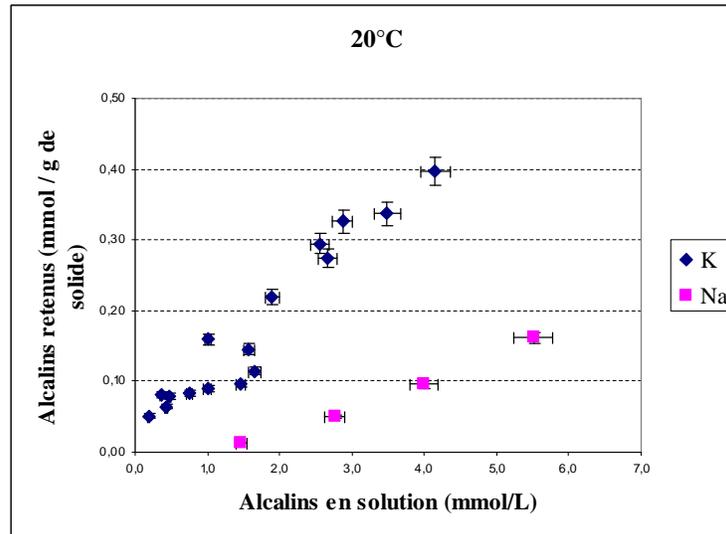


Figure V - 4 : Influence de la nature de l'alcalin sur la rétention, échantillons équilibrés à 20°C

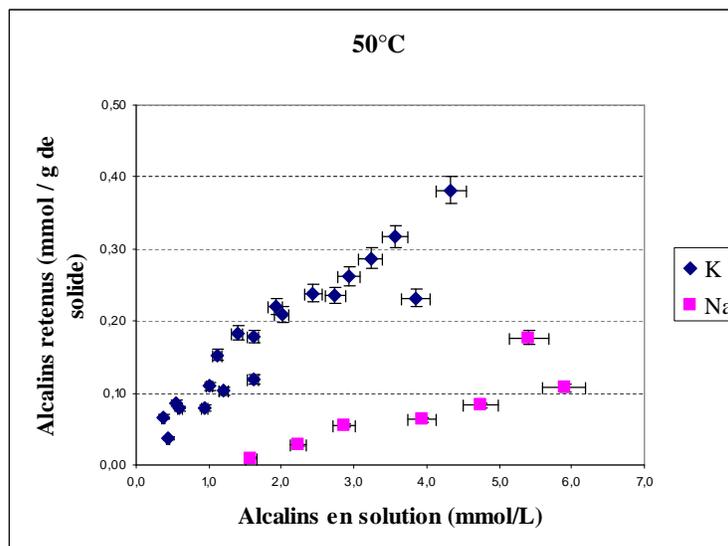


Figure V - 5 : Influence de la nature de l'alcalin sur la rétention, échantillons équilibrés à 50°C

Les figures ci-dessus confirment que, à 20°C et 50°C, le potassium est toujours mieux retenu que le sodium (la rétention du sodium n’a pas été étudiée à 80°C).

De plus, la présence de sodium n’a aucune influence significative sur la rétention du potassium. En présence ou absence de sodium, les points de rétention du potassium se placent toujours sur la même droite (*Figure V - 6* et *Figure V - 7*).

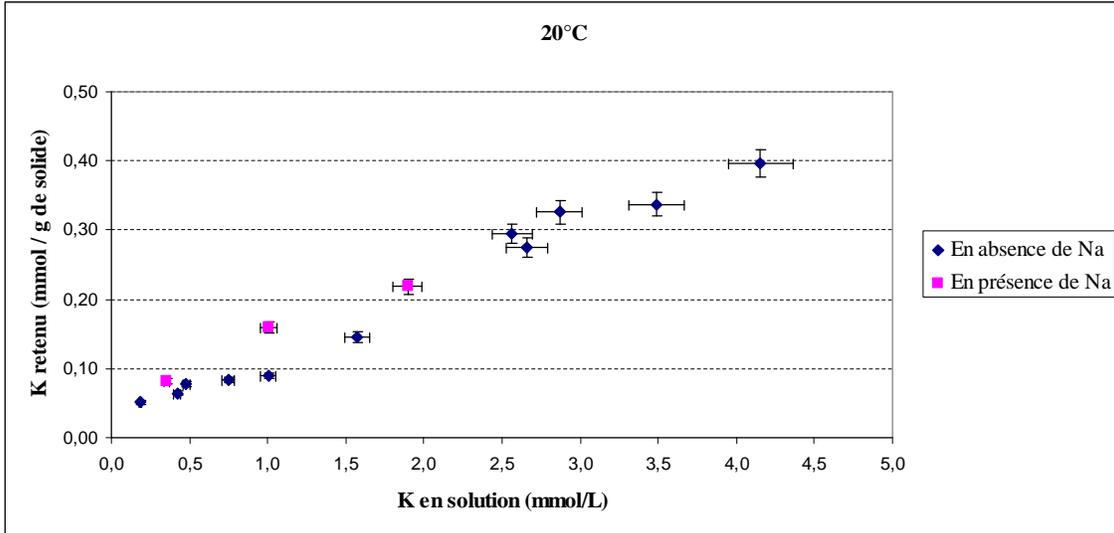


Figure V - 6 : Evolution de la concentration en potassium dans solide en fonction de sa concentration en solution à 20°C, en présence ou absence de sodium

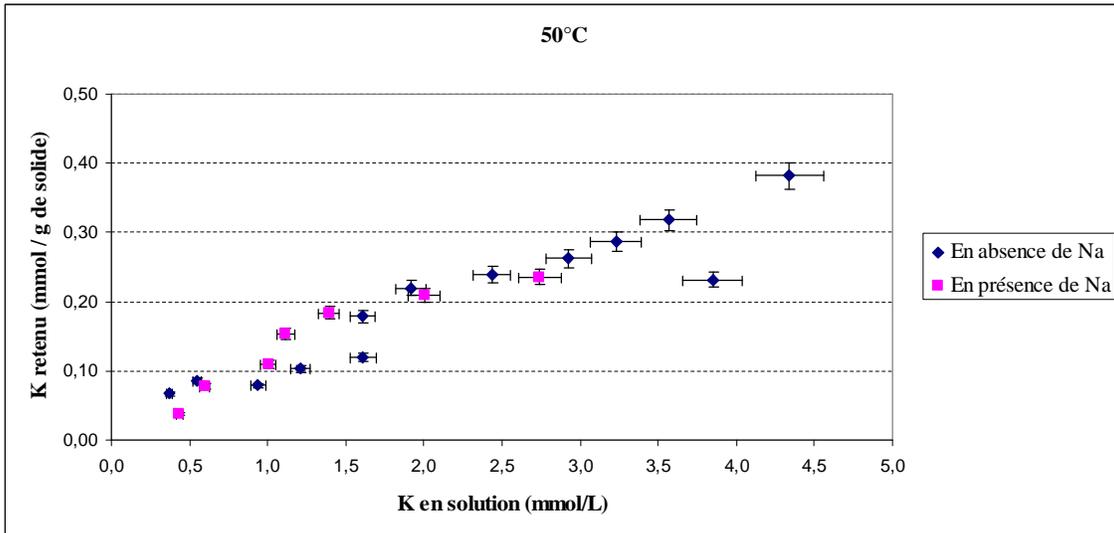


Figure V - 7: Evolution de la concentration en potassium dans solide en fonction de sa concentration en solution à 50°C, en présence ou absence de sodium

3.2 Influence de la température sur la rétention des alcalins

La relation entre les alcalins retenus et les alcalins en solution est reportée sur les *Figure V - 8* et *Figure V - 9*. L'augmentation de la température de 20 à 80°C n'influe pas significativement sur la rétention du potassium. Par contre, en présence de potassium, il semble que la rétention de sodium diminue lorsque la température augmente pour des concentrations d'équilibre en sodium supérieures à 3 mmol/L. Mais, lorsqu'il n'y a pas de potassium, la rétention de sodium est la même à 20°C et 50°C à $(0,17 \pm 0,01)$ mmol de Na /g de solide. Afin de confirmer ce résultat, il aurait été nécessaire d'effectuer des expériences de rétention du sodium à 80°C. Ces expériences n'ont pas été réalisées car la rétention de sodium aux deux autres températures est déjà très faible et les manipulations à 80°C sont compliquées (utilisation de bains d'huile, filtrage à chaud, etc...). Néanmoins, les résultats obtenus à 20°C et 50°C confirment bien la tendance observée sur les pâtes réelles, à savoir qu'en présence de potassium, la rétention du sodium diminue quand la température augmente.

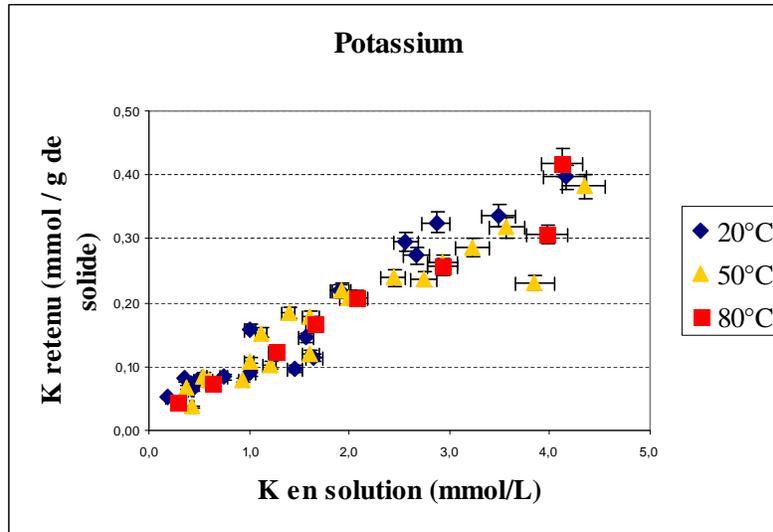


Figure V - 8 : Influence de la température de cure sur la rétention du potassium

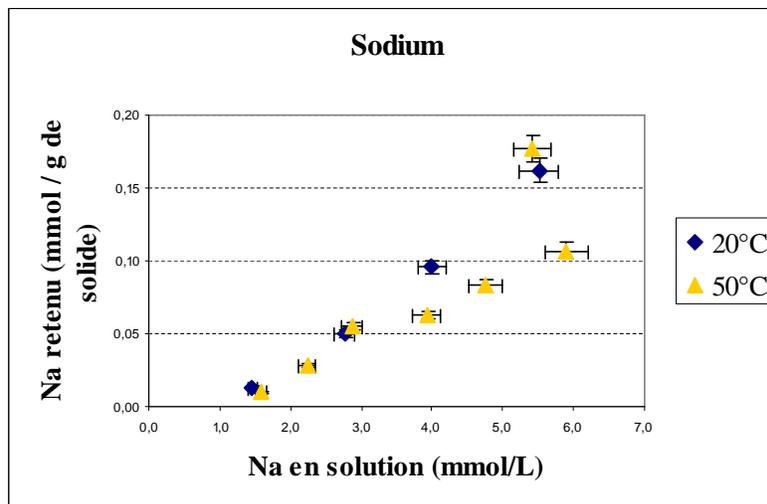


Figure V - 9 : Influence de la température de cure sur la rétention du sodium

4 Comparaison entre les systèmes modèles et les pâtes de liants bas pH

La Figure V - 10 compare les résultats de rétention des alcalins par le liant T1 (pâte réelle et système modèle) aux trois températures d'étude (à l'exception de 80°C pour le sodium).

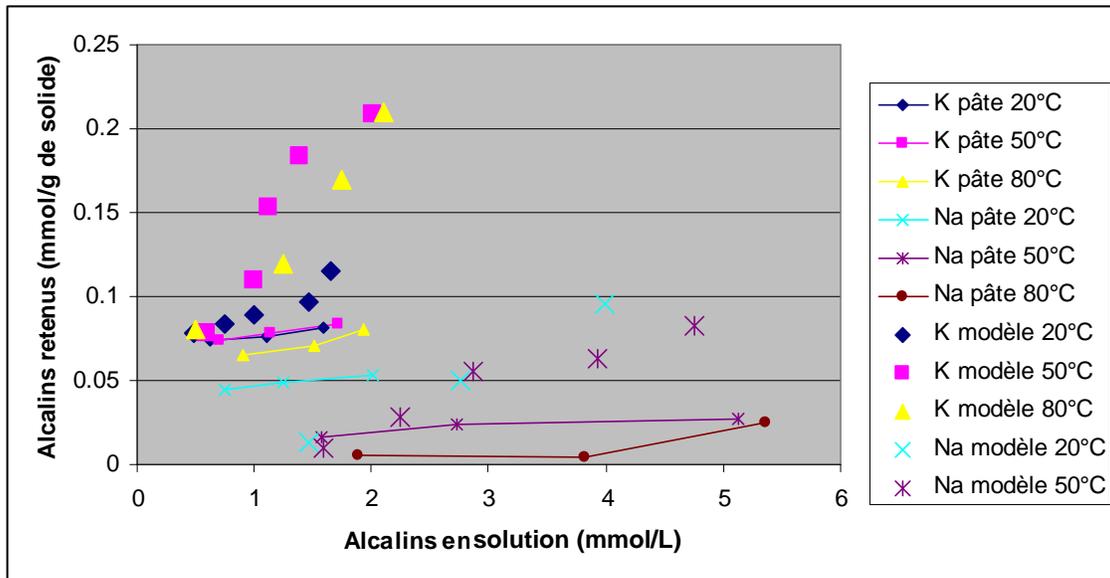


Figure V - 10 : Comparaison de la rétention du potassium par les pâtes de ciment et les systèmes modèles de formulation T1 aux trois températures d'étude

Ce graphique confirme que dans tous les cas, le potassium est mieux retenu que le sodium et que la rétention de ce dernier est faible, proche de la limite de significativité, quelles que soient les conditions (mis à part peut-être en absence totale de potassium, voir *Figure V - 5*, mais ce cas n'arrive jamais dans les liants réels). Par contre, on peut noter sur la *Figure V - 10* que les systèmes modèles retiennent mieux les alcalins que les pâtes de ciment. Ceci est particulièrement vrai pour le potassium, un peu moins pour le sodium, toujours à cause de la très faible rétention de ceux-ci.

Maintenant que l'étude quantitative de la rétention des alcalins par le ciment T1 est réalisée, il convient de préciser l'origine de la rétention, quelles sont les phases impliquées et par quel(s) mécanisme(s). Des trois phases solides en présence, du fait de leur charge de surface négative dans le milieu considéré et leur grande surface spécifique, on peut penser que la silice résiduelle et le silicate de calcium jouent un rôle prépondérant. Pour déterminer leur rôle respectif, l'adsorption des alcalins sur chaque phase a été étudiée.

5 Adsorption d'alcalins sur les C-S-H

Les expériences d'adsorption ont été réalisées sur des C-S-H de rapport $\text{Ca}/\text{Si} = 0,7$ très proche de la valeur 0,75 obtenue dans les pâtes de ciment et les systèmes modèles. Ces

échantillons ne contiennent pas d'aluminium. Cela permettra d'une part, d'évaluer la capacité de rétention des alcalins par les sites de surface ionisables, et d'autre part par comparaison avec les systèmes modèles T1 d'évaluer le rôle éventuel de la substitution Al-Si. La *Figure V - 11* compare les résultats de rétention sur les C-S-H et sur le système modèle T1 à 20°C. Comme dans le cas de la comparaison entre systèmes modèles et pâtes de ciment bas pH, les systèmes modèles retiennent mieux les alcalins que les C-S-H. En ce qui concerne le sodium, il y a un petit décalage mais l'adsorption du sodium reste faible dans tous les systèmes et suit la même tendance: le potassium est beaucoup mieux retenu que le sodium.

Ces résultats indiquent que dans le cas du système modèle, une phase supplémentaire à la phase C-S-H joue un rôle dans la rétention d'alcalins. Cette phase est probablement la silice Aerosil utilisée pour la formulation du T1 modèle. Même si cette rétention a été estimée négligeable à pH 9.6 (voir annexe 7), il est probable que l'adsorption d'alcalins sur la silice augmente drastiquement avec le pH et soit du même ordre de grandeur que celle sur le C-S-H (ce qui paraîtrait tout à fait logique étant donné que la chimie de surface de la silice et du C-S-H seront proches dans ces conditions ioniques). Dans les pâtes de ciment bas pH, l'excès de silice est sous forme de fumée de silice qui possède une surface spécifique bien moindre comparée à celle de la silice Aerosil. Dans ce cas, c'est le C-A-S-H qui est totalement responsable de la rétention des alcalins. Ainsi, les résultats d'adsorption d'alcalins sur pâtes de ciment ou sur C-S-H purs sont proches. Par contre il est difficile de dire si la présence d'aluminium dans le C-S-H des pâtes de ciment a une influence sur la rétention d'alcalins. Une étude comparative sur C-S-H et C-A-S-H sera nécessaire.

Ces résultats sont à nuancer pour les ciments composés à partir de laitier. D'après Lognot [LOG 96], dans le cas où le ciment contient du magnésium (ciment au laitier), il y a une formation possible de M-S-H (silicate de magnésium hydraté). Les gels de M-S-H et C-S-H ne sont pas miscibles ainsi que l'ont montré Brew et Glasser [BRE 04]. Ces deux auteurs ont réalisé des synthèses de gels de M-S-H dont le rapport Mg/Si (M/S) obtenu est compris entre 0,5 et 1,5. Ils ont trouvé que ces gels possèdent une bonne capacité de rétention des alcalins (*Tableau V - 2*). Aux concentrations en K^+ élevées, le pourcentage de K^+ sorbé par les M-S-H diminue à cause de la saturation graduelle des sites de sorption.

$[\text{K}^+]_{\text{initiale}}$ (mmol/L)	% K sorbé par M-S-H frais (cure pendant 24h à 25°C) Mg/Si=0,8 - 0,96	% K sorbé par M-S-H agé (cure pendant 6 mois à 85°C) Mg/Si=0,8 - 0,96
0,13	73 - 83	84 - 99
0,25	59 - 77	85 - 97
0,77	68 - 77	82 - 89
1,30	70 - 76	79 - 88
2,56	76 - 86	42 - 54
7,80	43 - 65	9 - 20

Tableau V - 2 : Pourcentage de potassium sorbé par les gels de M-S-H à différentes concentrations initiales en K^+ [BRE 04]

Contrairement aux C-S-H et M-S-H, l'hydrogrenat siliceux ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0,8}(\text{OH})_{8,8}$) et la strätlingite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ne présentent pas de capacité de sorption des alcalins [MAT 07].

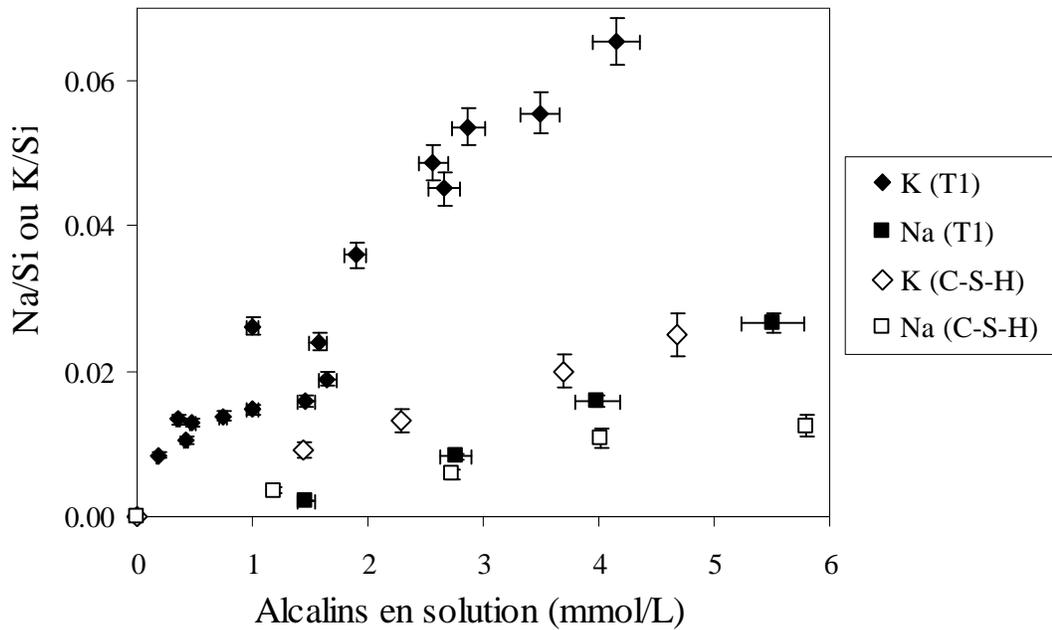


Figure V - 11 : Essai d'adsorption des alcalins sur des C-S-H de rapport C/S = 0,7

Rappelons que dans les C-S-H, les tétraèdres de silicates pontants et les tétraèdres de fin de chaînes possèdent des atomes d'oxygène non partagés formant des groupements silanols Si-OH (voir paragraphe 2.3.2 du chapitre I). La solution d'équilibre des C-S-H est

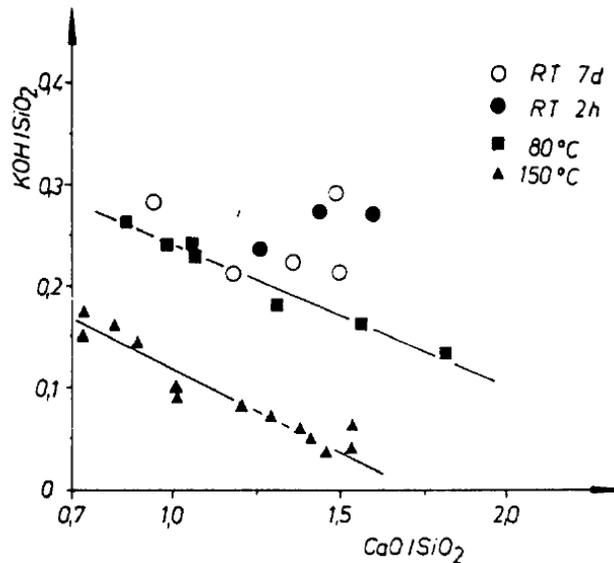
basique, si bien que ces sites sont partiellement ionisés, donnant une charge surfacique négative comme indiqué ci-dessous. Cette charge négative est compensée par les cations présents dans l'interfeuillet ou à la surface.



De la même façon, dans les conditions de travail, la surface du C-A-S-H est chargée négativement. Ces charges négatives ont pour origine de la substitution de Si (IV) par de Al (III) qui provoque un déficit de charges positives (ces charges structurales sont indépendantes du pH) et de l'ionisation des groupements silanols présents à la surface du C-A-S-H. Cette densité de charge de surface négative est compensée, voire surcompensée par les cations présents dans le système. Ceux-ci sont les cations calcium et les cations alcalins. De par sa charge divalente, le calcium est nettement favorisé comme contre-ions du C-(A)-S-H dans le cas où sa concentration dans le système est suffisante. C'est le cas dans une pâte de ciment Portland où la solution porale est saturée par rapport à la portlandite, qui impose une concentration en calcium de 22 mmol/L. Or, dans les liants bas pH étudiés ici, cette concentration chute à quelques mmol/L du fait de la consommation de la portlandite par la réaction pouzzolanique. Les cations alcalins étant présents en quantité au moins identique au calcium, ils deviennent alors des contre-ions pour le C-A-S-H au même titre que les cations calcium. La rétention relative de chaque ion dépend directement de leur proportion en solution. On observe alors une augmentation linéaire de la rétention des alcalins avec l'ajout en solution. C'est ce qui explique donc leur rétention. Ce mécanisme de rétention est donc un effet de compensation de charge du C-A-S-H par interaction électrostatique. Ceci est confirmé par des mesures effectuées par Courault [COU 00] dans le cas des synthèses de C-S-H réalisées dans des solutions d'hydroxyde de sodium à 50 mmol/kg. Dans ce cas, les valeurs du rapport Na/Si ne sont significativement différentes de zéro que lorsque le potentiel zéta est négatif, c'est-à-dire lorsque les sites SiO^- sont prépondérants.

Hong et Glasser [HON 99] ont tracé des isothermes d'adsorption de NaOH et KOH par des C-S-H de différents rapports C/S. Les C-S-H, préalablement synthétisés puis séchés dans des conditions douces (à 20°C sous pression de vapeur saturante de CaCl_2), ont été mis en suspension dans des solutions de soude ou de potasse de concentration variable (0,1 à 300 mmol/L), avec un rapport eau / solide de 15. La rétention des alcalins semble dépendre

fortement de la stoechiométrie du C-S-H, augmentant sensiblement lorsque le rapport C/S diminue. La rétention est plus efficace quand le rapport C/S est entre 1,2 et 0,85 [HON 99]. Stade [STA 89] a trouvé que l'incorporation de potassium dans les C-S-H dépend linéairement du rapport CaO/SiO_2 (Figure V - 12).



RT : température ambiante

Figure V - 12 : Evolution du rapport KOH/SiO_2 (correspond à la quantité de potassium incorporée dans les C-S-H) en fonction du rapport CaO/SiO_2 [STA 89]

Ces résultats tendent à montrer que les alcalins entrent en compétition avec les cations calcium et que plus la concentration de ceux-ci est faible (plus le C/S diminue) et plus la rétention des alcalins est élevée, bien que la densité de charge de surface négative diminue elle aussi avec le rapport C/S.

La substitution Al/Si qui conduit aux C-A-S-H ne modifie aucunement cette rétention (puisque les résultats sur C-S-H et C-A-S-H sont confondus). On aurait pu s'attendre à une rétention plus importante dans le cas du C-A-S-H de par la création d'une charge structurale négative (substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$), mais visiblement, ce n'est pas le cas. On peut penser que l'existence de cette charge structurale rend moins acide les groupes silanols des C-A-S-H par comparaison avec ceux des C-S-H. Ces résultats vont à l'encontre de ceux de Hong et Glasser [HON 02] qui ont étudié le rôle de l'aluminium en préparant des C-A-S-H (6-7% Si a été remplacé par Al) et puis en comparant le potentiel de sorption des alcalins entre les C-S-H et

C-A-S-H. Pour toutes les valeurs de C/S étudiées (0,85 ; 1,2 ; 1,5), la quantité d'alcalins sorbée par les C-A-S-H est clairement plus importante que celle sorbée par les C-S-H. Néanmoins, on peut souligner que la procédure utilisée afin de précipiter les C-A-S-H (mélange intime de gels de C-S-H et d' $\text{Al}(\text{OH})_3$) n'a jamais été validée et utilisée par ailleurs. De surcroît, mise à part une analyse chimique globale par microscopie électronique, l'article ne montre aucune caractérisation du solide obtenu. Les auteurs mentionnent d'ailleurs la difficulté de montrer une distribution homogène de l'aluminium dans le solide.

6 Pourquoi la rétention du potassium est-elle supérieure à celle du sodium ?

Comme nous l'avons vu au paragraphe 5, le mécanisme de rétention des alcalins s'appuie sur un effet de compensation de charges négatives des C-A-S-H par interactions électrostatiques.

Les ions sodium et potassium sont des alcalins qui portent la même charge (+1). Or la rétention du potassium est expérimentalement très supérieure à celle du sodium, pour les pâtes de liants bas pH comme pour les systèmes modèles (voir paragraphes 3, 4 et 5).

Dans ce paragraphe, nous examinons plusieurs hypothèses pour expliquer cette sélectivité.

6.1 Hypothèse des différences de rayons solvatés – Modélisation Monte-Carlo des interactions électrostatiques

Dans l'hypothèse de l'interaction électrostatique, celle-ci est d'autant plus importante que la distance entre les deux charges (la surface du solide et le centre de l'ion) est plus petite, ce qui, au contact, revient au rayon de l'ion solvaté.. Les ions Na^+ solvatés ont le plus grand rayon, ce qui devrait leur conférer une interaction coulombienne plus faible et donc une moins bonne rétention par les C-A-S-H que les ions K^+ .

Pour tester cette hypothèse, nous avons modélisé l'adsorption grâce à des calculs Monte Carlo, prenant en compte les différences de tailles d'ions et leurs interactions électrostatiques.

6.1.1 Détails de la modélisation

Le modèle et les formules utilisées dans le calcul de l'énergie :

La Figure V - 13 présente la boîte de simulation qui se compose d'une surface infinie au contact d'une solution. Des conditions périodiques sont appliquées pour limiter les effets de bords.

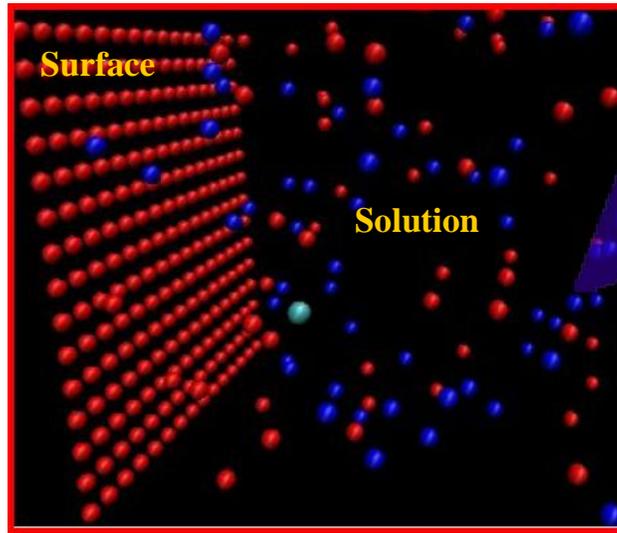


Figure V - 13 : Boîte de simulation

- **La solution**

La solution électrolyte est représentée par un modèle primitif où les ions sont considérés comme des sphères dures et l'eau est implicitement représentée par une permittivité diélectrique relative ϵ_r . L'énergie d'interaction entre 2 espèces chargées i et j est la suivante :

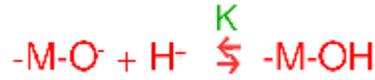
$$u(r_{ij}) = z_i z_j e^2 / 4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij} \quad r > (d_i + d_j)/2$$

$$u(r_{ij}) = \infty \quad r \leq (d_i + d_j)/2$$

où z est la valence des espèces, e la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide, d le diamètre des espèces et r_{ij} la distance entre i et j.

- **La surface**

A la surface a lieu l'ionisation des sites silanols Si-OH (densité : 4,8 sites / nm²) selon la réaction de protonation et déprotonation des sites.



$$K = \frac{a_{MOH}}{a_I a_{MO}}$$

La variation d'énergie libre lors de la protonation ou la déprotonation peut s'écrire :

$$\Delta U = \Delta U_{el} + kT \ln 10(\text{pH} - \text{pK}) \quad \text{pour la protonation}$$

$$\Delta U = \Delta U_{el} - kT \ln 10(\text{pH} - \text{pK}) \quad \text{pour la déprotonation}$$

où ΔU_{el} est la différence d'énergie électrostatique du système dû à la variation de charge, K est la constante d'équilibre de la réaction de protonation / déprotonation, prenant la valeur 9,8 dans le cas des sites silanols.

Algorithme de la modélisation :

Les méthodes de Monte-Carlo visent à calculer une valeur numérique en utilisant des procédés aléatoires, c'est-à-dire des techniques probabilistes. Leur nom fait allusion aux jeux de hasard pratiqués à Monte-Carlo. Le premier algorithme a été publié en 1949 dans un article de Métropolis co-écrit avec Stanislas Ulam [MET 49].

La modélisation est réalisée de façon suivante :

- tirer au hasard une espèce i ,
- attribuer un déplacement aléatoire à i (pour le cas des ions dans la solution) ou une valeur de charge (valeur 0 correspondant au Si-OH ou valeur -1 correspondant au Si-O⁻) (pour la surface),
- calculer la différence $\Delta U_{\text{new-old}}$ de l'énergie du système correspondant au changement de position de l'espèce dans la solution, ou de valeur de charge à la surface,
- calculer le facteur de Boltzmann $\exp(-\Delta U_{\text{new-old}}/kT)$,
- accepter le déplacement si et seulement si $\xi < \exp(-\Delta U_{\text{new-old}}/kT)$, où ξ est un nombre aléatoire compris entre 0 et 1,
- pour chaque déplacement, enregistrer une position ; $C_i(\mathbf{x})$ traduit la probabilité de présence de l'espèce i au voisinage de la surface.

Pour notre travail, les calculs ont été réalisés dans l'ensemble canonique (GC), c'est-à-dire à volume, température et potentiel chimique fixés.

6.1.2 Résultat

La modélisation a été effectuée dans les conditions suivantes :

- pH = 10,3
- Ionisation relative = 0,202
- [Ca²⁺] = 1,1 mmol/L
- [OH⁻] = 3,3 mmol/L
- [SO₄²⁻] = 2,2 mmol/L
- [Na⁺] = 5,5 mmol/L
- [K⁺] = 5,5 mmol/L
- Diamètre des ions solvatés (paramètres ajustables) : $d_{Na} = 4\text{Å}$, $d_K = 3,2\text{Å}$, $d_{Ca} = 4\text{Å}$

Ces conditions sont choisies de façon à simuler l'un des systèmes modèles étudié à 20°C. Les concentrations des ions Na⁺ et K⁺ sont identiques de sorte que le seul facteur pouvant influencer la rétention des ions est le rayon solvaté des ions.

La *Figure V - 14* montre les profils des concentrations en sodium et potassium dans la double couche électrique à l'interface surface/solution. L'intégrale de ces profils (surface rayée) donne la quantité d'ions à l'interface solution (bulk) – solide, calculée selon la formule :

$$\Gamma_i^{ads} = \int_{x=0}^{x=\infty} \rho_i(x) - \rho_i(bulk) dx$$

avec ρ_i : densité de l'ion i

En intégrant les profils de concentrations du potassium et du sodium, on déduit le rapport molaire des ions adsorbés : K/Na = 1,14. Ce résultat est inférieur aux valeurs obtenues expérimentalement (comprises entre 1,82 et 3,18, pour les concentrations en alcalins comprises entre 4 et 8 mmol/L). La seule différence de rayon solvaté ne suffit donc pas à

expliquer la sélectivité observée pour la sorption des ions sodium et potassium. D'autres hypothèses doivent donc être considérées.

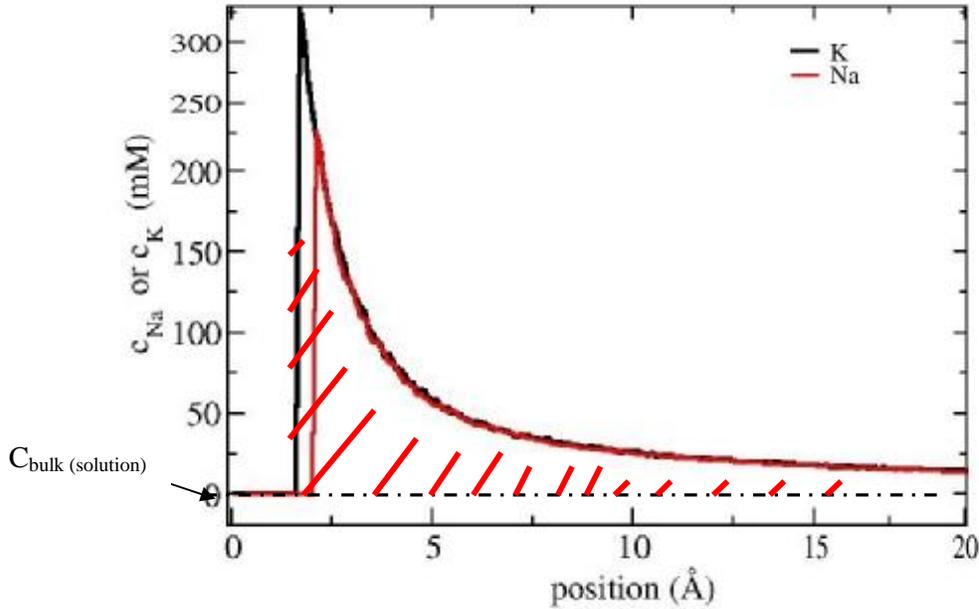


Figure V - 14 : Profils des concentrations en sodium et potassium dans la double couche électrique à la surface, obtenus par la modélisation Monte-Carlo des interactions électrostatiques

6.2 Hypothèse de la différence d'accès à l'interfeuillet des C-S-H

Selon Viallis-Terrisse [VIA 00], le césium, un alcalin de rayon solvaté inférieur à celui du potassium, est susceptible de pénétrer dans l'interfeuillet des C-S-H et de désorganiser la structure cristalline, montrant ainsi l'existence de complexes de sphère interne (déshydratation au moins partielle du cation, d'où un rayon suffisamment petit pour s'insérer dans l'édifice). Au contraire, le sodium n'est pas capable de distordre l'édifice cristallin, ce qui suggère qu'il ne pénètre pas dans l'interfeuillet mais reste à l'extérieur des particules.

Cette observation nous suggère une hypothèse supplémentaire pour expliquer la différence d'adsorption entre sodium et potassium : le potassium, au contraire du sodium, pourrait pénétrer dans l'interfeuillet des C-A-S-H et compenser ainsi des charges de surfaces internes, en plus de celles des surfaces externes.

Lors des expériences d'adsorption de sodium et potassium sur des C-S-H de rapport $\text{Ca}/\text{Si} = 0,7$, les diagrammes de diffraction des rayons X de l'ensemble des solides ont été enregistrés. Cependant, les résultats montrent qu'il y a aucune différence entre les systèmes C-S-H/K et C-S-H/Na. Il n'y a donc pas d'exfoliation du C-S-H consécutivement à l'adsorption du potassium. Ceci ne suffit cependant pas à écarter définitivement l'hypothèse d'une possible insertion du potassium dans l'interfeuille. En effet, le rapport entre les quantités de potassium et de sodium adsorbés (à même concentration en solution) est proche de 4 dans tous les cas étudiés (pâtes de ciment, systèmes modèles, C-S-H). Sur la base de la structure des C-S-H et de la morphologie des particules de C-S-H [NON 04], le rapport entre les surfaces spécifiques développées par la surface totale (externe plus interfeuille) et la surface externe seule est de 4 également.

7 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, l'étude de la localisation, quantitative et qualitative, des alcalins au sein des pâtes de liant bas pH a été présenté. Par ailleurs, un mécanisme de rétention tenant compte de la spécificité sodium/potassium est proposé :

- ce sont les C-A-S-H qui jouent le rôle essentiel dans la rétention des alcalins dans les pâtes de liant bas pH. Le mécanisme de rétention est un effet de compensation des charges négatives des C-A-S-H par interaction électrostatique. Une linéarité relative à l'évolution de la concentration des alcalins dans le solide en fonction de leur concentration en solution a été mise en évidence sur toute la gamme de concentrations étudiées,
- la rétention d'alcalins est identique sur les C-S-H et les C-A-S-H. La création d'une charge structurale négative (substitution $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$) dans les C-A-S-H rend moins acide les groupes silanols des C-A-S-H comparés à ceux des C-S-H. Ces deux effets étant antagonistes, les charges de surface globales du C-S-H et du C-A-S-H sont similaires,
- les résultats obtenus avec les pâtes de ciments et les systèmes modèles sont très cohérents : le potassium est toujours beaucoup mieux retenu que le sodium. Plusieurs hypothèses ont été examinées. La différence de rayon solvaté entre le sodium et le potassium joue un rôle, mais qui apparaît trop faible pour expliquer à lui seul la forte sélectivité observée. La possibilité, pour le potassium, de pénétrer dans l'interfeuillet des C-S-H alors que le sodium en est exclu, constitue une hypothèse complémentaire. Elle n'a cependant pas pu être validée par une étude de la structure des C-S-H par diffraction des rayons X,
- l'augmentation de la température de 20 à 80°C n'influe pas significativement sur la rétention du potassium mais pourrait affecter celle du sodium.

CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Le terme de ciment « bas pH » désigne un liant composé, à forte teneur en ajouts pouzzolaniques, formulé pour développer un pH de solution interstitielle voisin de 11 dans l'objectif de limiter son caractère agressif vis-à-vis de l'environnement d'un stockage en formation géologique. Cinq formulations ont été considérées dans ce travail.

Référence du liant	CEM I	Fumée de silice (FS)	Cendres volantes (CV)	Laitier
B30	70%	30%	-	-
B40	60%	40%	-	-
T1	37,5%	32,5%	30%	-
T'2	37,5%	31%	-	31,5%
T3	20%	32,5%	-	47,5%

Tableau C - 1 : Composition des liants bas pH étudiés dans ce travail

Rappelons les trois questions initialement posées.

1/ Quelle est l'évolution chimique d'un liant bas pH hydraté à 50 ou 80°C par rapport à 20°C ? De telles températures sont susceptibles d'être rencontrées dans un site de stockage profond des déchets radioactifs. Or toutes les études d'hydratation de ces liants ont été conduites jusqu'à ce jour à température ambiante.

2/ Quelle est la composition d'un liant bas pH hydraté à l'équilibre thermodynamique ? Cette question est d'importance compte tenu des durées très longues considérées dans un site de stockage géologique.

3/ Il a été montré dans des travaux antérieurs que la concentration en sodium et potassium dans la solution interstitielle des matériaux bas pH peut être réduite d'un facteur 20 à 40 par rapport à des matériaux de référence à base de CEM I ou CEM V. Où sont localisés les alcalins dans les liants bas pH hydratés et quel est le mécanisme de rétention mis en jeu ? Ces éléments sont importants pour juger de la capacité effective de ces matériaux à réduire le panache alcalin dans un milieu géologique.

Les résultats que nous avons obtenus permettent d'apporter plusieurs éléments de réponse.

1/ Influence de la température sur l'évolution chimique d'un liant bas pH hydraté

Le suivi sur une période d'un an de pâtes de liant bas pH montre que l'accroissement de la température de 20 à 80°C accélère l'hydratation des liants et favorise la consommation de la portlandite. Les **C-A-S-H**, qui constituent l'hydrate principal des pâtes de liant bas pH, se présentent sous une forme mal cristallisée pour les trois températures de cure étudiées. Ils sont caractérisés par de faibles rapports Ca/Si (respectivement 0,75 et 0,85 pour les pâtes T1 et B40 conservées 6 mois à 20°C, estimés par MEB/EDS, au lieu de $\approx 1,7$ pour un matériau de référence à base de CEM I). Les C-A-S-H de la pâte T1 se distinguent de ceux de la pâte B40 par leur plus forte teneur en aluminium (rapport Al/Si de l'ordre de 0,12, contre 0,04 pour le liant B40). Les C-A-S-H des pâtes B40 et T1 possèdent des chaînes de silicates beaucoup plus longues que ceux de la pâte de référence élaborée à partir de CEM I, ce qui est en accord avec la diminution de leur rapport Ca/Si. Leur rapport Q_2/Q_1 est toujours très supérieur à 1, même à 20°C. L'accroissement de la température provoque une diminution légère des rapports Ca/Si et Al/Si (pâtes T1 et B40). Sur le plan structural, un allongement (diminution de la fraction de Si en sites Q_1 , augmentation de la fraction de Si en sites Q_2) et une réticulation (augmentation de la fraction de Si en sites Q_3) des chaînes de silicates des C-A-S-H sont observées.

L'ettringite présente dans les pâtes conservées à 20°C est déstabilisée par l'élévation de température. Les sulfates ainsi relâchés sont pour partie adsorbés sur les C-A-S-H et dissous dans la solution interstitielle. De même, l'hydrotalcite, dont la présence est suspectée à 20°C dans la formulation T3 contenant du laitier, disparaît à plus haute température.

L'accroissement de la température réduit le pH de la solution interstitielle de 1,7 à 2,2 unités selon les formulations et provoque l'augmentation de la concentration en sulfates par suite de la dissolution de l'ettringite sans précipitation d'une autre phase sulfatée. En revanche, les fractions solubles d'alcalins n'évoluent pas de façon importante.

Le liant ternaire T1 est le seul des ciments étudiés à conduire à un pH de solution interstitielle inférieur à 11 aux trois températures considérées (20, 50 et 80°C - échéances 6 mois et 1 an). Il a donc fait l'objet d'une étude plus approfondie dans la suite du travail.

2/ Composition du liant bas pH hydraté T1 à l'équilibre thermodynamique

L'évolution à plus long terme du liant T1 a pu être simulée à l'aide de systèmes modèles reproduisant sa composition chimique à partir d'oxydes plus réactifs que les phases cimentaires. En parallèle, le liant T1 et le liant B40 ont été soumis à une hydratation accélérée par broyage en suspension. La bonne adéquation des résultats obtenus avec les deux méthodes a permis de valider la représentativité des systèmes modèles. Ces derniers ont ensuite pu être

utilisés pour réaliser une étude paramétrique de l'influence de la nature et de la concentration initiale des alcalins sur l'évolution à long terme du liant. A l'équilibre, le liant T1 hydraté est constitué de C-A-S-H (rapport Ca/Si de 0,75 et Al/Si de 0,15), ainsi que d'hydroxyde d'aluminium et de silice amorphes. Cet assemblage de phases impose un pH de 10,3 à 20°C, 9,7 à 50°C et 9,0 à 80°C. Quelle que soit la température, la contribution des alcalins au contrôle du pH reste très faible, celui-ci étant gouverné par l'équilibre entre les trois phases solides et la solution. L'augmentation de la température de cure ou la présence d'alcalins en concentration variable ne font pas apparaître de nouvelles phases cristallines.

3/ Etude de la rétention des alcalins par les liants bas pH hydratés

L'étude de la rétention des alcalins s'est appuyée sur la réalisation d'essais de désorption des alcalins à partir de pâtes de ciment âgées de 6 mois, ainsi que sur l'approche par systèmes modèles décrite précédemment. Des résultats très cohérents ont été obtenus dans les deux cas.

Pour le sodium comme pour le potassium, quelle que soit la température, il existe, dans le domaine de concentrations étudiées, une relation linéaire entre la concentration de l'alcalin retenu dans le solide et sa concentration en solution. Par ailleurs, avec les pâtes comme avec les systèmes modèles (C-A-S-H et C-S-H), le potassium est mieux retenu que le sodium. La rétention des alcalins résulte principalement de la compensation de la charge surfacique négative des hydrosilicates de calcium par interaction électrostatique. La sélectivité sodium / potassium pourrait être attribuée en première approche à la différence de rayon solvaté entre ces ions. Une modélisation Monte Carlo des interactions électrostatiques entre des particules de C-S-H et un électrolyte contenant des ions sodium et potassium montre cependant que cette hypothèse ne suffit pas à elle seule à expliquer la sélectivité observée expérimentalement. Une hypothèse supplémentaire, qui n'a pu être confirmée par une étude de la structure des C-S-H contenant du potassium par diffraction des rayons X, pourrait être que le potassium, au contraire du sodium, peut pénétrer dans l'interfeuille des C-A-S-H et compenser ainsi des charges de surfaces internes, en plus de celles des surfaces externes.

Dans le cadre de l'application visée, on pourrait se demander comment maximiser la rétention des alcalins dans les liants bas pH.

- Les résultats montrant que la rétention est identique sur C-S-H et sur C-A-S-H, l'enrichissement en aluminium n'est pas une voie à explorer.

- Une autre solution serait l'augmentation du pH de la solution interstitielle de la pâte de ciment qui favorise l'ionisation des sites silanols et augmente ainsi la densité de charges négatives des C-A-S-H. Cette solution est exclue puisqu'elle va à l'encontre de l'objectif premier qui est d'utiliser un liant « bas pH » afin de limiter son caractère agressif vis-à-vis de l'environnement du stockage géologique.

- La rétention des alcalins se faisant par compensation des charges négatives des C-A-S-H, il est nécessaire que la concentration en cations calcium soit minimale puisque ces ions vont concurrencer les alcalins à la surface des C-A-S-H. C'est déjà le cas pour le liant bas pH le plus prometteur, le liant T1. En effet, dans le cas du liant ternaire T1 (et peut-être aussi dans le cas d'autres liants bas pH), les conditions ioniques sont régies par le système biphasique silice/C-A-S-H. Concrètement, cet équilibre impose la concentration en calcium du point invariant silice/C-A-S-H, c'est-à-dire la concentration en calcium la plus faible qui soit pour le C-A-S-H.

Finalement, il semble qu'on ne soit pas trop loin des conditions optimales de rétention des alcalins dans le cas d'un liant comme le ternaire T1. Les alcalins retenus pourraient éventuellement être déplacés par des ions divalents provenant de l'eau de stockage. Mais dans les liants bas pH, l'augmentation du panache alcalins (par désorption de ceux présents ou par une source extérieure de sels) ne va pas engendrer une augmentation du pH du système. En effet, dans un ciment Portland ordinaire, la portlandite est un réservoir d'ions hydroxyde qui peut augmenter le pH du système lors d'une augmentation de la concentration en ions alcalins. Ce n'est pas le cas dans un liant bas pH comme le liant ternaire T1 puisqu'il n'y a plus de portlandite.

La maîtrise du panache alcalin dans les liants bas pH n'est donc peut-être pas primordiale si le but final est de contrôler le pH du système. Par contre, le remède qui permet d'éviter l'élévation du pH, l'absence de portlandite, pourrait s'avérer être un problème en cas de lixiviation du matériau. En effet, en absence de réservoir de calcium, une lixiviation devrait avoir comme conséquence une décalcification du C-A-S-H et par conséquent, une détérioration du matériau.

PERSPECTIVES

Ce travail appellerait plusieurs études complémentaires.

En premier lieu, pour compléter les essais déjà réalisés, il conviendrait de mieux caractériser la structure des C-A-S-H formés dans les essais d'hydratation accélérée et par hydratation de systèmes modèles à l'aide de mesures par RMN de ^{27}Al et ^{29}Si , technique qui s'est révélée bien adaptée dans le cas des pâtes de ciments.

La rétention du sodium étant très faible, il a été difficile de mettre en évidence une influence ou non de la température et de la présence de potassium sur cette rétention. Des essais complémentaires seraient nécessaires afin de compléter cette étude.

L'origine de la sélectivité de rétention Na^+ / K^+ par les C-(A)-S-H n'est pas clairement établie à l'issue de cette étude. Pour aller plus loin dans le test de l'hypothèse d'un accès du potassium à l'interfeuille, des expériences de caractérisation des C-(A)-S-H par diffusion des rayons X aux petits angles pourraient être réalisées *in situ*, sur des matériaux en équilibre avec leur solution. Des mesures par diffusion de neutrons sur échantillons deutérés pourraient aussi être envisagées. Les mesures *in situ* auraient l'avantage, par rapport aux essais réalisés dans cette thèse, d'éviter l'étape de séchage des C-(A)-S-H et le biais qu'elle peut générer.

Par ailleurs, un travail important reste à accomplir pour mieux comprendre et modéliser l'influence de la substitution $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ sur la structure des C-A-S-H et leurs propriétés thermodynamiques.

Enfin, cette thèse s'est focalisée sur l'évolution chimique des liants bas pH conservés à des températures de 20 à 80°C. Il sera nécessaire d'étudier également l'évolution des propriétés physiques des matériaux dans ces conditions.

BIBLIOGRAPHIE

- [AND 03] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen and J. Skibsted, Incorporation of aluminium in the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase of hydrated Portland cements: a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation, *Inorg. Chem.*, **42** (2003) 2280-2287
- [AND 04] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen and J. Skibsted, 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, *Cem. Concr. Res.*, **34** (2004) 857-568
- [AND 05] ANDRA, Dossier 2005 Argile – Evaluation de la Faisabilité du Stockage Géologique en Formation Argileuse, **ISBN 2-951 0108-8-5**, Juin (2005)
- [AND 06] M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, and J. Skibsted, A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, *Cem. Concr. Res.*, **36 [1]** (2006) 3-17
- [AND 58a] E.R. Andrew, R.A. Newing, Narrowing of nuclear magnetic resonance spectra by molecular rotation in solids, *Proceedings of the Physical Society*, London, (1958) 959-72
- [AND 58b] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, Nuclear magnetic resonance spectra in solids: invariance of the 2nd moment under molecular reorientation, *Archives des Sciences*, **11** (1958) 223-6
- [AND 89] K. Andersson, B. Allard, M. Bengtsson, B Magnusson, Chemical composition of cement pore solutions, *Cem. Concr. Res.*, **19** (1989) 327-332
- [ANG 00] F. Angeli et al., Investigation of Al-O-Si bond angle in glass by ^{27}Al 3Q-MAS NMR and molecular dynamics, *Chemical Physics Letters*, **320** (2000) 681-687
- [ARM 03] JChess version 2.0, release 3, *Centre d'Informatique Géologique, ARMINES* (2003)
- [ATK 85] A. Atkinson, The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal, *AERE – R 11777* (1985)
- [BAG 98] L. Bågel, Strength and pore structure of ternary blended cement mortars containing blast furnace slag and silica fume, *Cem. Concr. Res.*, **28** (1998) 1011-1020
- [BAR 02] R. Barbarulo, Comportement des matériaux cimentaires : Action des sulfates et de la température, Thèse, *Ecole Normale Supérieure Cachan et Faculté des études supérieures de l'Université Laval*, Québec (2002)
- [BAR 82] J. Baron, R. Sauterey, Le béton hydraulique, connaissance et pratique, *Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, Paris (1982)
- [BAR 86] P. Barret, D. Bertrandie, Fundamental Hydration Kinetic Features of The Major Cement Constituents : Ca_3SiO_5 and Ca_2SiO_4 , *Jour. Chimie Physique*, (1986) 765-775
- [BAR 94] V. Baroghel-Bouny, Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : méthodes, analyses, interprétations, *Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées*, Paris (1994) 468
- [BAR 96] J. Baron, J.P. Ollivier, La Durabilité des Bétons, *Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, Paris (1996) 454 p
- [BEL 97] N. De Belie, V. De Coster, D.V. Nieuwenburg, Use of fly ash or silica fume to increase the resistance of concrete to feed acids, *Magazine of Concrete Research*, **49** (1997) 337-344

- [BEN 00] D.P. Bentz, O.M. Jensen, A.M. Coats, F.P. Glasser, Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials – I – Experimental and computer modelling studies on cements pastes, *Cem. Concr. Res.*, **2** (1992) 835-872
- [BER 09] S. Berger, Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc. De l'hydratation à la durabilité, *Thèse de doctorat, Université de Lille 1* (2009)
- [BER 88] U. Berner, Modelling the Incongruent Dissolution of Hydrated Cement Minerals, *Radiochemica Acta*, **44/45** (1988) 387-393
- [BER 90] U. Berner, A thermodynamic description of the evolution of pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement, *Technical Report 90-12, Paul Scherrer Institute*, (1990) 68 p
- [BON 92] D. Bonen, S. Diamond, Occurrence of large silica fume – Derived particles in hydrated cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **22** (1992) 1059-1066
- [BOU 02] N. Bouzoubaâ, B. Fournier, V.M. Malhotra, D.M. Golden, Mechanical properties and durability of concrete made with high-volume fly ash blended cement produced in cement plant, *ACI Materials Journal*, (2002) 560-567
- [BRE 04] D.M.R. Brew, F.P. Glasser, The magnesia-silica gel phase in slag cements: alkali (K, Cs) sorption potential of synthetic gels, *Cem. Concr. Res.*, **35** (2004) 77-83
- [BRE 05] D.M.R. Brew, F.P. Glasser, Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels, *Cem. Concr. Res.*, **35** (2005) 85-98
- [BRU 04] F. Brunet, Ph. Bertani, Th. Charpentier, A. Nonat, J. Virlet, Application of ²⁹Si homonuclear and ¹H-²⁹Si heteronuclear NMR correlation to structural studies of calcium silicate hydrates, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 15494-15502
- [BRU 60] S. Brunauer, S.A. Geenberg, The Hydration of Tricalcium Silicate and • -Dicalcium Silicate at Room Temperature , *4th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington, USA, **Paper III-1** (1960) 135-165
- [CAN 87] I. Canham, C.L. Page, P.J. Nixon, Aspects of the pore solution chemistry of blended cements related to the control of alkali silica reaction, *Cem. Concr. Res.*, **17** (1987) 839-844
- [CAU 03] C. Cau Dit Coumes, Formulation de Bétons Bas pH, Etude Bibliographique, *Note Technique CEA DED/SEP 03/236* (2003) 107 p
- [CAU 06] C. Cau Dit Coumes, S. Courtois , D. Nectaux, S. Leclercq, X. Bourbon, Formulating a Low Alkalinity, High Resistance and Low Heat Concrete for Radioactive Waste Repositories, *Cem. Concr. Res.*, **36 [12]** (2006) 2152-2163
- [CAU 07] C. Cau-dit-coumes, Contribution à la Formulation et à la Caractérisation de Matériaux Cimentaires pour le Conditionnement de Déchets Radioactifs, Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches, *Université de la Méditerranée*, (2007)
- [CHE 07] X. Chen, Influence des ions aluminates sur la composition, la structure et les propriétés cohésives des hydrosilicates de calcium, constituants principaux de la pâte de ciment Portland hydratée, Thèse de doctorat, *Université de Bourgogne* (2007)
- [COD 06] M. Codina, C. Cau Dit Coumes, J. Verdier, P. Le Bescop, J.P. Ollivier, Formulating a Low-Alkalinity, High Resistance and Low-Heat Concrete for Radioactive Waste

- Repositories, *Proc. Advances in Cement and Concrete*, X, Sustainability, July 2-7, Davos, Switzerland (2006) 133-137
- [COD 07] M. Codina, C. Cau Dit Coumes, P. Le Bescop, J. Verdier, J.P. Ollivier, *Design and Characterization of Low Heat and Low Alkalinity Cements*, *12th International Congress on the Chemistry of Cement*, July 8-13 (2007) Montréal, Canada
- [COD 07a] M. Codina, Les bétons bas pH : Formulation, caractérisation et étude à long terme, Thèse de doctorat, *INSA Toulouse* (2007)
- [COD 07b] M. Codina, C. Cau Dit Coumes, J. Verdier, P. Le Bescop, Formulation et Caractérisation de Bétons Bas pH, *Revue Européenne de Génie Civil*, **11**[4] (2007) 423-435
- [CON 95] X. C. Cong, R. J. Kirkpatrick, ¹H–²⁹Si CPMAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Adv. Cem. Res.*, **7** (1995) 103-111
- [CON 96a] X. Cong, R.J. Kirkpatrick, ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Advanced Cement Based Materials*, **3** (1996) 144-156
- [CON 96b] X. Cong, R.J. Kirkpatrick, ²⁹Si and ¹⁷O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates, *Advanced Cement Based Materials*, **3** (1996) 133-143,
- [CON 96c] X. Cong, R.J. Kirkpatrick, ¹⁷O MAS NMR investigation of the structure of calcium silicate hydrate gel, *Journal of American Ceramic Society*, **79**[16] (1996) 1585-1592
- [COP 67] L.E. Copeland et al., Reactions of tobermorite gel with aluminates, ferrites and sulfates, *Journal of the PCA Research Deeloment Laboratories*, January 1967, (1967) 61-67
- [COU 00] A.C. Courault, Simulation expérimentale des C-S-H dans les bétons modernes : Etude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans des milieux complexes, Thèse de doctorat, *Université de Bourgogne* (2000)
- [DAM 92] D. Damidot, F.P. Glasser, Thermodynamic investigation of the CaO–Al₂O₃–CaSO₄–H₂O system at 50°C and 85°C, *Cem. Concr. Res.*, **22** (1992) 1179–1192
- [DAM 95a] D. Damidot, Description d'une Méthode pour Calculer les Diagrammes de Phases Solides – Liquides. Application à l'étude du Système CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-CaCl₂-Na₂O-H₂O en Relation avec l'Hydratation du Ciment, Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches, *Université de Bourgogne* (1995)
- [DAM 95b] D. Damidot, , A. Nonat, et al., C₃S hydration in diluted and stirred suspensions : III NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetic steps, *Advances in Cement Research*, **7** [25] (1995) 1-8
- [DEA 99] J.A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 15th Edition, *Mc Graw Hill*, New York (1999)
- [DEM 80] E. Demoulian, P. Gourdin, F. Hawthorn, C. Vernet, *7th International Congress of Cement Chemistry*, **2** (1980) p III-89
- [DIA 81] S. Diamond, Effects of two Danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement-fly ash pastes, *Cem. Concr. Res.*, **11** (1981) 383-394
- [DOV 04] P.M. Dove, C.M. Craven, Surface charge density on silica in alkali and alkaline earth chloride electrolyte solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** (2005) 4963-4970

- [DRE 98] G. Dreux, J. Festa, Nouveau guide du béton et de ses constituants, *Editions Eyrolles*, Paris, 1998
- [DUC 95] J. Duchesne, M.A. Bérubé, Effect of supplementary cementing materials on the composition of cement hydration products, *Advances in Cement Based Materials*, **2** (1995) 43-52
- [DUR 95] A. Durekovic, Cement pastes of low water to solid ratio: an investigation of the porosity characteristics under the influence of a superplasticizer and silica fume, *Cem. Concr. Res.*, **25** (1995) 365-375
- [ENG 87] G. Engelhardt, D. Michel, High resolution solid state NMR of silicates and zeolites, *Wiley*, Chichester, United Kingdom (1987)
- [ESC 98] J.L. Escalante-Garcia, J.H. Sharp, Effect of Temperature on the Hydration of the Main Clinker Phases in Portland Cements: Part I, Neat Cements, *Cem. Concr. Res.* **28** [9] (1998) 1245-1257
- [FAJ 85] F.J. Fajun, M.W. Grutzeck, D.M. Roy, The retarding effects of fly ash upon the hydration of cement pastes – The first 24 hours, *Cem. Concr. Res.*, **15** (1985) 174-184
- [FAM 02] C. Famy, K.L. Scrivener, A.K. Crumbie, What Causes Differences of C-S-H Gel Grey Levels in Backscattered Electron Images?, *Cem. Concr. Res.*, **32** (2002) 1465–1471
- [FAU 98] Faucon, P., T. Charpentier, et al., Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminium incorporation in calcium silicate hydrate, *Journal of the American Chemical Society*, **120**[46] (1998) 12075-12082
- [FAU 98a] P. Faucon, et al., Characterization of Calcium Aluminate Hydrates and Related Hydrates of Cement Pastes by ^{27}Al MQ-MAS NM, *Inorg. Chem.*, **37**[15] (1998) 3726-3733
- [FAU 99] P. Faucon, A. Delagrave, J. C. Petit, C. Richet, J. M. Marchand and H. Zanni, Aluminium incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 7796-7802
- [FEL 70] R. Feldman, P. J. Sereda, A new model for hydrated Portland cement and its practical implications, *Engineering Journal*, **53** (8/9) (1970) 53-59
- [FLI 34] E.P. Flint, L.S. Wells, Study of the system CaO-SiO₂-H₂O at 30°C and of the reaction of water on the anhydrous calcium silicates, *Bureau of standard journal of research*, **12** (1934) 751-783
- [FRI 05] F. Frizon, Etude Bibliographique Des Hydrosilicates de Calcium. Partie I. Structure et Equilibres Chimiques des C-S-H Purs, *Note Technique CEA DTCD/SPDE/L2ED/2005/06*
- [FU 02] X. Fu, Z. Wang, W. Tao, C. Yang, W. Hou, Y. Dong, X. Wu, Studies on blended cement with a large amount of fly ash, *Cem. Concr. Res.*, **32** (2002) 1153-1159
- [FUJ 81] K. Fujii, W. Kondo, Heterogeneous equilibria of calcium silicate hydrate in water at 30°C, *Journal of Chemical Society Dalton Trans.*, **2** (1981) 645-651,
- [GAL 02] C. Gallé, M. Mihara, T. Mine, H. Peycelon, H. Owada, P. Le Bescop, C. Mazoin, About the use of cement-based materials for radioactive waste management: a comparative study of OPC, BFS-PFA and HFSC cement paste leaching behaviour, *5th*

- International Symposium on Cement and Concrete (5th ISCC)*, Shanghai, China, October 28 – November 1, 2002
- [GAL 06] E. Galluci, X. Zhang, K. Scrivener, Influence de la Température sur le Développement Microstructural des Bétons, *Septième Edition des Journées Scientifiques du Regroupement Francophone pour la Recherche et la Formation sur le Béton (RF)²B*, Toulouse, France, 19-20 juin (2006)
- [GAR 07] *Proc. Workshop on R&D on Low-pH Cement for a Geological Repository*, Paris, France, 13-14 Juin (2007) p.44-51
- [GAR 98] S. Garrault-Gauffinet, Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalciques et dicalciques, Thèse de doctorat, *Université de Bourgogne* (1998)
- [GAU 98] S. Gauffinet, E. Finot, E. Lesniewska, et A. Nonat, Observation directe d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes*, **327**[4] (1998) 231-236,
- [GIR 07a] A.V. Girao, I.G. Richardson, C.B. Porteneuve, R.M.D. Brydson, Composition, morphology and nanostructure of C-S-H C-S-H in white Portland cement pastes hydrated at 55°C, *Cem. Concr. Res.* **37** (2007) 1571-1582
- [GIR 07b] A.V. Girao, I.G. Richardson, R.M.D. Brydson, Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in white Portland cement – fly ash blends hydrated at 85°C
- [GIR 10] A.V. Girao, I.G. Richardson, R. Taylor, R.M.D. Brydson, Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in white Portland cement – 30% fly ash blends hydrated at 55°C, *Cem. Concr. Res.* **40** (2010) 1350-1359
- [GLA 05] F.P. Glasser, J. Pedersen, K. Goldthorpe, M. Atkins, Solubility Reactions of Cement Components with NaCl Solutions. I. Ca(OH)₂ and C-S-H, *Adv. Cem. Res.* **17** [2] (2005) 57-64
- [GLA 87] F.P. Glasser, E.E. Lachowski, D.E. Macphee, Compositional model for calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, their solubilities and free energies of formation, *Journal of American Ceramic Society*, **70**[7] (1987) 481-485,
- [GLA 91] Glasser F.P., Chemical, mineralogical and microstructural changes occurring in hydrated slag-cement blends, *Materials Science of Concrete II*, (1991) 41-81v
- [GLA 95] F.P. Glasser, D. Damidot, M. Atkins, Phase development in cement in relation to the secondary ettringite problem, *Adv. Cem. Res.* **26** (7) (1995) 57–68
- [GRA 98] M.N. Gray, B.S. Shenton, For Better Concrete, Take Out Some of the Cement, *Proc. 6th ACI/CANMET Symposium on the Durability of Concrete*, Bangkok, Thailand, 5-31 May (1998)
- [GRE 58] S. A. Greenberg, The Nature of Silicate Species in Sodium Silicates Solutions, *Journal of American Chemical Society*", **80** (1958) 6508-6511
- [GRE 65] S.A. Greenberg, T.N. Chang, Investigation of the Colloidal Hydrated Calcium Silicates. 2. Solubility Relationship in the Calcium Oxide – Silica – Water System at 25°C, *J. Phys. Chem.* **69**[1] (1965) 182-188

- [GRU 89] M. W. Grutzek, A. Benesi, et al., Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrate, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 665-668
- [GUT 00] R. De Gutierrez, S. Delvasto, R. Talero, Permeability properties of cement mortars blended with silica fume, fly ash and blast furnace slag, *ASTM Special Publication, STP 1399* (2000) 190-196
- [HAL 84] Y. Halse, P.L. Pratt, J.A. Dalziel, W.A. Gutteridge, Development of microstructure and other properties in fly ash OPC systems, *Cem. Concr. Res.*, **14** (1984) 491-498
- [HAM 81] S. A. Hamid, The cristal structure of the 11A natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_7.5(\text{OH})_{1.5}]\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Kristallographie*, **154** (1981) 189
- [HE 03] H. He, J. Guo; J. Zhu, P. Yuan, C. Hu, ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra of mullites from different kaolinites, *Spectrochimica Acta Part A* **60** (2004) 1061-1064
- [HEK 99] E.E. Hekal, Effect of Silica Fume on Physico-Chemical and Mechanical Properties of Hardened Cement Pastes : I- Hydration Kinetics, Phase Composition and Compressive Strength, *Silicates Industriels* **64-9-10** (1999) 163-167
- [HOF 88] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **24** (1888) 247-260
- [HOF 97] C. Hoffmann, T. Armbruster., Clinotobermorite, $\text{Ca}_5[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a natural C-S-H(I) type cement mineral : determination of the substructure, *Zeitschrift für Kristallographie* **212** (1997) 864-873
- [HON 02] S-Y. Hong, F.P. Glasser, Alkali sorption by C-S-H gels. Part II. Role of alumina, *Cem. Concr. Res.*, **32** (2002) 1101-1111
- [HON 99] S. Hong, F.P. Glasser, Alkali Binding in Cement Pastes. Part I. The C-S-H Phase, *Cem. Concr. Res.* **29** (1999) 1893-1903
- [HOO 92] R.D. Hooton, Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulphate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity, *ACI Materials Journal*, **89** (1992) 337-344
- [HUA 85a] C.Y. Huang, R.F. Feldman, Influence of Silica Fume on the Microstructural Development in Cement Mortars, *Cem. Concr. Res.* **15-2** (1985) 285-294
- [HUA 85b] C.Y. Huang, R.F. Feldman, Hydration Reactions in Portland Cement-Silica Fume Blends, *Cem. Concr. Res.* **15-4** (1985) 585-592
- [HUA 97] W.H. Huang, Properties of cement-fly ash grout admixed with bentonite, silica fume or organic fiber, *Cem. Concr. Res.*, **27** (1997) 395-406
- [HUG 05] T. Hugo-Persson, B. Lagerblad, C. Vogt, Selective stabilisation of deep core drilled boreholes using low-pH cement, *R&D on low-pH cement for a geological repository*, Workshop, 2005, Madrid
- [IRI 99] K. Iriya, A. Matsui, M. Mihara, Study on the Applicability of HFSC for Radioactive Waste Repositories, *Proc. Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, ASME Conference*, Nagoya, Japan, September (1999) 26-30
- [JAV 68] P. Javelle, P. Ponteville, *Laitier de haut fourneau. Propriétés et emplois*, M 1 850 (1968)
- [JON 04] B. Jönsson, H. Wennerström, A. Nonat, B. Cabanne, Onset of cohesion in cement paste, *Langmuir*, **20** (2004) 6702-6708

- [KAD 02] E.H. Kadri, R. Duval, Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars, *ACI Materials Journal*, (2002) 138-142
- [KAL 57] G.L. Kalousek, Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite, *Journal of the American Ceramic Society*, **40(3)** (1957) 74-80
- [KAN 59] D. L. Kantro, Stephen Brunauer, C. H. Weise, The ball-mill hydration of tricalcium silicate at room temperature, *Journal of Colloid Science*, **14** (1959) 363-376
- [KAN 61] D. L. Kantro, S. Brunauer, C.H. Weise, Development of surface in the hydration of calcium silicates, *Advances in chemistry series*, (1961) 199-219
- [KHA 92] K.H. Khayat, P.C. Aictin, Silica fume in concrete : an overview, *Proc. CANMET/ACI 4th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Istanbul, ACI SP-132, Ed. V.M. Malhotra, American Concrete Institute, Farmington Hills, Michigan, **2** (1992) 835-872
- [KJE 91] K.O. Kjellsen, R.J. Dettwiler, O.E. Gjorv, Development of Microstructures in Plain Cement Pastes Hydrated at Different Temperatures, *Cem. Concr. Res.* **21 [1]** (1991) 179-189
- [KLU 96] I. Klur, Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés. Chimie-Physique/ESPCI (Zanni). Paris, Thèse de doctorat de *l'université Paris VI*, 1996
- [KOM 87] S. Komarneni, , R. Roy, et al., Naturally occurring 1.4 nm Tobermorite and synthetic Jennite: characterization by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy and cation exchange properties, *Cem. Concr. Res.*, **17** (1987) 891-895
- [KRO 04] A. Krönlof, Injection grout for deep repositories, low pH cementitious grout for larger fractures, testing technical performance of materials, *rapport VTT Building and Transport*, 2004
- [KUL 01] D.A. Kulik, M. Kersten, Aqueous Solubility Diagrams for Cementitious Waste Stabilization Systems: II, End-Member Stoichiometries of Ideal Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions, *Journal of American Ceramic Society*, **84(12)** (2001) 3017-3026,
- [LAG 03] B. Lagerblad, High performing concrete with low pH as bore hole plugging material, *SKB Seminar on bore hole plugging*, Aspö, Suède, 27 Février (2003)
- [LAM 98] L. Lam, Y.L. Wong, C.S. Poon, Effect of fly ash and silica fume on compressive and fracture behaviours of concrete, *Cem. Concr. Res.*, **28** (1998) 271-283
- [LAN 02] B.W. Langan, K. Weng, M.A. Ward, Effect of Silica Fume and Fly Ash on Heat of Hydration of Portland Cement, *Cem. Concr. Res.* **32** (2002) 1045-1051
- [LAN 99] D.S. Lane, C. Ozyldirim, Preventive measures for alkali-silica reactions (binary and ternary systems), *Cem. Concr. Res.*, **29** (1999) 1281-1288
- [LAR 90] J.A. Larbi, AL.A. Fraay, M.J.M. Bijen, The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems, *Cem. Concr. Res.*, **20** (1990) 506-516
- [LAR 92] F. De Larrard, P. Acker, Déformations libres des bétons à hautes performances dans Les bétons à hautes performances, caractérisations, durabilité, applications sous la direction d'Yves Mallier, *Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, Paris, (1992) 157-163

- [LEC 93] X. Lecoq, Etude de l'Hydratation à Concentration Contrôlée du Silicate Tricalcique Ca_3SiO_5 et des Caractéristiques de ses Produits de Réaction, Thèse de Doctorat, *Université de Bourgogne* (1993)
- [LEE 06] K.M. Lee, H.K. Lee, S.H. Lee, G.Y. Kim, Autogenous shrinkage of concrete containing granulated blast-furnace, *Cem. Concr. Res.*, **36** (2006) 1279-1285
- [LIL 96] V. Lilkov, V. Stoitchkov, Effect of the Pozzolit Active Mineral Admixture on the Properties of Cement Mortars and Concretes – Part 2 – Pozzolanic Activity, *Cem. Concr. Res.* **26-7** (1996) 1073-1081
- [LOG 96a] I. Lognot, Etude de l'hydratation du laitier de hauts fourneaux et de ses produits en présence de différents activants. Applications aux coulis d'injection, Thèse de l'université de Bourgogne (1996)
- [LOG 96b] I. Lognot, , I. Klur, et al., NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al substituted C-S-H synthesised in alkaline solutions, *2nd international conference on NMR-spectroscopy of cement-based materials*, Bergamo, Italie, Springer (1996)
- [LON 73] P. Longuet, Essais électrochimiques de la protection des armatures par des ciments CLK, *Bulletin de l'Association pour le Développement de l'Emploi des Ciments au Laitier et Métallurgiques*, **11** (1973)
- [LOT 07] B. Lothenbach, F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland, P. Lunk, Effect of Temperature on the Pore Solution, Microstructure and Hydration Products of Portland Cement Pastes, *Cem. Concr. Res.*, **37** (2007) 483-491
- [LOT 08] B. Lothenbach , T. Matschei ,G. Möschner ,F.P. Glasser, Thermodynamic Modelling of the Effect of Temperature on the Hydration and Porosity of Portland Cement, *Cem. Concr. Res.*, **38** (2008) 1-18
- [LOT 08a] B. Lothenbach, E. Wieland, B. Schwyn, R. Figi, D. Rentsch, Hydration of “low pH”cements, *2nd International Workshop on the Mechanisms and modelling of waste/cement interactions*, Le Croisic, France, 12-16 October (2008)
- [LOW 59] I.J. Lowe, Free Induction Decays of Rotating Solids, *Physical Review Letters*, **2[7]** (1959) 285 LP - 287
- [LUK 76] W. Lukas, The influence of an Austrian fly ash on the reaction processes in the clinker phases of Portland cements, *Matér. Constr.*, **9** (1976) 331
- [MA 94] W. Ma, D. Sample, R. Martin, P.W. Brown, Calorimetric study of cement blends containing fly ash, silica fume, and slag at elevated temperatures, *Cement and Concrete Aggregates*, **16** (1994) 93
- [MAC 02] K.J.D. MacKenzie, M.E. Smith, Multinuclear solid state NMR of inorganic materials, *Materials series*, Pergamon, Amsterdam, **6** (2002)
- [MAL 02] V.M. Malhotra, P.K. Mehta, High-performance, high-volume fly ash concrete: materials, mixture proportioning, properties, construction practice, and case histories, *Marquardt Printing Ltd*, Ottawa, Canada (2002)
- [MAL 97] Y. Maltais, J. Marchand, Influence of Curing Temperature on Cement Hydration and Mechanical Strength Development of Fly Ash Mortars, *Cem. Concr. Res.* **27-7** (1997) 1009-1020

- [MAS 02] D.Massiot, F.Fayon, M.Capron, I.King, S.Le Calvé, B.Alonso, J.O.Durand, B.Bujoli, Z.Gan, G.Hoatson, Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* **40** (2002) 70-76
- [MAS 93] S. Masse, H. Zanni, ^{29}Si Solide State NMR Study of Tricalcium Silicate and Cement Hydration at High Temperature, *Cem. Concr. Res.*, **23** (1993) 1169-1177
- [MAT 07] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$, *Cem. Concr. Res.*, **37** (2007) 1379-1410
- [MAU 08] N. Maubec, C. Cau Dit Coumes, D. Maurel, Etude de la Dispersion de Fumée de Silice au Sein de Pâtes de Ciment – Application à la Formulation de Matériaux Bas pH, *Note technique CEA DTCD/SPDE/2008/DO 012* (2008) 50 p
- [MEH 82] P.K. Mehta, O.E. Gjorv, Properties of Portland Cement Concrete Containing Fly Ash and Condensed Silica Fume, *Cem. Concr. Res.*, (1982) 587-595
- [MET 49] N. Metropolis, S. Ulam, « The Monte Carlo Method », *Journal of the American Statistical Association*, **44** (1949) 335-341
- [MET 53] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *The Journal of Chemical Physics*, **21** (1953)
- [MET 87] N. Metropolis, « The Beginning of the Monte Carlo Method », *Los Alamos Science*, **15** (1987) 125-130
- [MIC 03] V. Michaud-Poupardin, D. Sorrentino, Application of a thermodynamic analysis of the “ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{alkali}-\text{H}_2\text{O}$ ” system to real OPC mortars at 90 °C, in: G. Grieve, G. Owens (Eds.), *Proc. 11th Intern. Cong. Chem. Cem.*, Durban, South Africa, (2003) 1903-1912
- [MIN 03] J. Minet, Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides, Thèse de l'Université de Paris XI-Orsay, (2003) 168 p
- [MIT 98] D.R.G. Mitchell, I. Hinczak, R.A. Day, Interactions of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **28** (1998) 1571-1584
- [MOS 05] N.Y. Mostafa, P.W. Brown, Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry, *Thermochimica acta*, **435** (2005) 162-167
- [MYN 98] S.C.B. Myneni, S.J. Traina, T.J. Logan, Ettringite Solubility and Geochemistry of the $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3-\text{H}_2\text{O}$ System at 1 atm Pressure and 298 K, *Chemical Geology*, **148** [1] (1998) 1-19
- [NEV 00] A.M. Neville, *Propriétés des Bétons*, Eyrolles, Paris (2000)
- [NIX 86] P.J. Nixon, C.L. Page, R. Bollinghaus, I. Canham, The effect of a PFA with a high total alkali content on pore solution composition and alkali silica reaction, *Magazine of Concrete Research*, **38** (1986) 30-35
- [NON 04] A. Nonat, The structure and stoichiometry of C-S-H, *Cem. Concr. Res.*, **34** (2004) 1521-1528

- [NON 96] A. Nonat, X. Lecoq, The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C₃S hydration under controlled solution, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement based materials*, Bergamo, Italie, (1996)
- [NON 98] A. Nonat, X. Lecoq, The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C₃S hydration under controlled condition, in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement Based Materials*, P. Colombet, A.R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani (Eds), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, (1998) 197-207
- [ODL 91] I. Odler, Final report of task group 1, 68-MMH Technical Committee on Strength of Cement, *Materials and Structures*, **24** (1991) 143-157
- [OH 02] B.H. Oh, S.W. Cha, B.S. Jang, S.Y. Jang, Development of high-performance concrete having high resistance to chloride penetration, *Nuclear Engineering and Design*, **212** (2002) 221-231
- [PAG 83] C.L. Page, O. Vennesland, Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement paste, *Materials and Structure*, **16** (1983) 19-25
- [PAU 00] M. Paul, F.P. Glasser, Impact of prolonged warm (85°C) moist cure on Portland cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **30** (2000) 1869-1877
- [PAU 89] M. Pauri, M. Collepardi, Thermo-hygrometrical stability of thaumasite and ettringite, *Il cemento* (1989) 177-183
- [PEL 97] R.J.-M. Pellenq, M. Crespin, N. Lequeux, C. Menager, L. Costa-Lin, A. Delville, J.-M. Caillol, H. Van Damme, A (NTV) Monte-Carlo study of the stability of charged interfaces application to cement and clay minerals, *Second Rilem Workshop on Hydration and Setting Why does cement set?*, Rilem Editions, (1997)
- [PEN 08] P. Pena, J.M. Rivas Mercury, A.H. De Aza, X. Turrillas, I. Sobrados, J. Sanz, Solid-state ²⁷Al and ²⁹Si NMR characterization of hydrates formed in calcium aluminate-silica fume mixtures, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 1744-1752
- [PER 02] J.P. Perez, Etude des Phases Constitutives d'un Ciment Portland et de la Résistance Mécanique des Pâtes Pures et Mortiers : Influence des Trialcanolamines, Thèse de doctorat, *Université de Bourgogne* (2002)
- [PER 99] R.B. Perkins, C.D. Palmer, Solubility of ettringite (Ca₆[Al(OH)₆]₂(SO₄)₃·26H₂O) at 5–75 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63 (13/14)** (1999) 1969–1980
- [POO 01] C.S. Poon, L. Lam, S.C. Kou, Y.L. Wong, R. Wong, Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high performance cement pastes, *Cem. Concr. Res.* **31** (2001) 1301-1306
- [PRI 51] W.H. Price, Factors Influencing Concrete Strength, *J. Am. Conc. Inst.* **47 [31]** (1951) 417-432
- [RAH 99] M.M. Rahman, S. Nagasaki, S. Tanaka, A model for dissolution of CaO-SiO₂-H₂O gel at Ca/Si>1, *Cem. Concr. Res.*, **29** (1999) 1091-1097,
- [RAS 89] R. Rassem, H. Zanni-Th6veneuve, I. Schneid and M. Regourd, ²⁹Si high-resolution NMR study of tricalcium silicate hydration, *J. Chim. Phys.*, **86** (1989) 1253-64
- [RAS 91] Rasheeduzzafar, Ehtesham Hussain S., Effect of microsilica and blast furnace slag on pore solution composition and alkali-silica reaction, *Cement and Concrete Composites*, **13** (1991) 219-225

- [RAS 91a] R. Rassem, H. Zanni-Théveneau, C. Vernet, P. Barret, D. Bertrandie, D. Damidot, A. Nonat, D. Heidemann and A.R. Grimmer, An NMR investigation of the C3S hydration in pastes and in stirred diluted suspensions, *In Proceedings of the 1 st International Workshop on Hydration and Setting : "Hydration and Setting of Cements"*. Univ. of Bourgogne, Dijon – France (3-5 July 1991), edited by Chapman and Hall (London), (1992) 77-85
- [RAV 81] D. Ravina, Effects of fly ash incorporation in cement and concrete, Ed. S. Diamond, *Materials Research Society*, (1981) 2
- [REN 98] G. Renaudin, Etude d'une Famille d'Hydroxydes Doubles Lamellaires d'Aluminium et de Calcium : les Phases AF_m (Aluminates Tétracalciques Hydratés), Thèse de Doctorat, *Université Henry Poincaré, Nancy I* (1998)
- [REV 97] E. Revertegat, F. Adenot, C. Richet, L. Wu, F.P. Glasser, D. Damidot, S.A. Stronach, Theoretical and experimental study of degradation mechanisms of cement in the repository environment, *Nuclear science and technology*, Final report FI2W-CT90-0035, EUR 17642 EN (1997)
- [RIC 04] I.G. Richardson, Tobermorite/jennite- and tobermorite/calciumhydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, fl-dicalcium silicate Portland cement, and blends of Portland cement withblast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cem. Concr. Res.*, **34** (2004) 1733-1777
- [RIC 92] I.G. Richardson, G.W. Groves, Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag, *Journal of Materials Science*, **27** (1992) 6204
- [RIC 92] I.G. Richardson, G.W. Groves, Model for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes, *Cem. Concr. Res.*, **22** (1992) 1001-1010
- [RIC 93] I.G. Richardson, G.W. Groves, The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **23** (1993) 131-138
- [RIC 93a] I. G. Richardson, A. R. Brough, et al., Location of Aluminum in substituted calcium silicate hydrate, C-S-H, gels as determined by ²⁹Si and ²⁷Al NMR and EELS, *J. Am. Ceram. Soc.* **9** (1993)
- [ROD 88] S.A. Rodger, G.W. Groves, N.J. Clayden and C.M. Dobson, Hydration of Tricalcium Silicate Followed by ²⁹Si NMR with Cross-Polarization, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988) 91-96
- [ROL 40] Roller, P.S. and G. Erwin, The system calcium oxyde silica water at 30 c – The association of silicate ion in dilute alkalin solution, *J.Am.Chem.Soc.*, **62** (1940) 461-471
- [ROY 87] D.M. Roy, Hydration of Blended Cements Containing Slag, Fly Ash or Silica Fume, *Proc. Meeting Institute of Concrete Technology*, Coventry, UK, 29 April-1 May (1987) 29p
- [ROY 60] D.M. Roy, R.I. Harker, *Discussion. Proc. – 4th Int. sym. Chem. Of Cement.* **1** (1960) 196-201

- [SAN 99] M.I. Sanchez de Rojas, J. Rivera, M. Frias, Influence of microsilica state on pozzolanic reaction rate, *Cem. Concr. Res.*, **29** (1999) 945-949
- [SEL 83] E.J. Sellevold, F.F. Radjy, Condensed silica fume (microsilica) in concrete: water demand and strength development dans The use of fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, *Ed. V.M. Malhotra*, ACI SP-79, Detroit, Michigan, **2** (1983) 677-694
- [SHE 02] M.H. Shehata, M.D.A. Thomas, Ternary Blends Containing Silica Fume and Fly Ash to Suppress Expansion due to Alkali-Silica Reaction in Concrete, *Cem. Concr. Res.*, **32** (2002) 341-349
- [SHE 99] M.H. Shehata, M.D.A.vThomas, R.F.vBleszinski, The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution in hydrated cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **29** (1999) 1915-1920
- [SI 97] Y. Xi, D.D. Siemer, B.E. Scheetz, Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved slag cement with added silica fume, *Cem. Concr. Res.*, **27** (1997) 75-82
- [SIO 00] B. Sioulas, J.G. Sanjayan, Hydration temperatures in large high-strength concrete columns incorporating slag, *Cem. Concr. Res.*, **30** (2000) 1791-1799
- [SKI 08] J. Skibsted, C. Hall, Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale, *Cem. Concr. Res.* **38** (2008) 205-225
- [SKI 93] J. Skibsted, E. Henderson, H.J. Jakobsen, Characterization of calcium aluminate phases in cement by ^{27}Al MAS NMR spectroscopy, *Inorg. Chem.* **32** (1993) 1013-1027
- [SKI 94] J. Skibsted, H.J. Jakobsen, C. Hall, Direct Observation of Aluminium Guest Ions in the Silicate Phases of Cement Minerals by ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (1994) 2095-2098
- [STA 85] H. Stade, A.-R. Grimmer, G. Engelhardt, M. Mägi, E. Lippmaa, *Z. anorg. allg. Chem.* **528** (1985) 147
- [STA 89] H. Stade, On the reaction of C-S-H (di, poly) with alkali hydroxides, *Cem. Concr. Res.*, **19** (1989) 802-810
- [STR 97] S.A. Stronach, F.P. Glasser, Modelling the Impact of Abundant Geochemical Components on Phase Stability and Solubility of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ System at 25°C : Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- and CO_3^{2-} , *Adv. Cem. Res.* **9** (1997) 167-181
- [SUN 06] G.K. Sun, J. Francis Young, R.J. Kirkpatrick, The Role of Al in C-S-H : NMR, XRD, and Compositional Results for Precipitated Samples, *Cem. Concr. Res.* **36** (2006) 18-29
- [SUN 93] G.K. Sun, J.F. Young, Quantitative Determination of Residual Silica Fume in DSP Cement Pastes by ^{29}Si NMR, *Cem. Concr. Res.* **23-2** (1993) 480-483
- [SYL 88] H.M. Sylla, Reaktionen im Zementstein durch Wärmebehandlung, *Beton* **38** (11) (1988) 449-454
- [TAY 50] H.F.W Taylor, Hydrated Calcium Silicates. Part I. Compound Formation at Ordinary Temperatures, *Journal of Chemical Society*, (1950) 3682-3690
- [TAY 64] H.F.W Taylor, The chemistry of cement, H.F.W. Taylor ed. 2 (1964), London, New York: Academic Press. 442

- [TAY 74] H. F. W. Taylor, Structural chemistry of calcium silicates and calcium silicate hydrates, *9th International Conference of the Yugoslav Centre of Crystallography, yougoslavie*, (1974)
- [TAY 85] H.F.W. Taylor, K. Mohan, G.K. Moir, Analytical study of pure and extended Portland cement pastes. II. Fly ash- and slag-cement pastes, *Journal of American Ceramic Society*, **68** (1985) 685-690
- [TAY 86] H.F.W. Taylor, Proposed structure for calcium silicate hydrate gel, *Journal of American Ceramic Society*, **69** (1986) 464-467
- [TAY 87] H.F.W. Taylor, A method for predicting alkali ion concentration in cement pore solutions, *Advances in Cement Research* **1** (1987) 5-16
- [TAY 90] H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, 2nd ed, *Thomas Telford*, London, (1990) 457 p
- [TAY 97] H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, *Edition 2, Thomas Telford*, (1997)
- [THO 03] J.J. Thomas et al., Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **33(12)** (2003) 2037-2047
- [THO 98] J.J. Thomas, H.M. Jennings, Free-Energy-Based Model of Chemical Equilibria in the CaO-SiO₂-H₂O System, *Journal of American Ceramic Society*, **81(3)** (1998) 606-612
- [TOK 88] M. Tokyay, Effects of three Turkish fly ashes on the heat of hydration of PC-FA pastes, *Cem. Concr. Res.*, **18** (1988) 957-960
- [TRA 78] A. Traetteberg, Silica Fume as a Pozzolanic Material, *Il Cimento* **75-3** (1978) 369-375
- [VIA 00] H. Viallis -Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, Thèse de doctorat, *Université de Bourgogne* (2000)
- [VIA 01] H. Viallis-Terrisse, A. Nonat, C.-J. Petit, Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations, *Journal of colloid and Interface Science*, **244** (2001) 58-65
- [VUO 05] U. Vuorinen, J. Lehtikoinen, Low-pH grouting cements – Results of leaching experiments and modelling, *R&D on low-pH cement for a geological repository*, Workshop Madrid, (2005)
- [WOR 03] *Proc. Workshop on the Qualification of Low-pH Cement for a Geological Repository*, Stockholm, Suède, 15-16 Octobre (2003) 64 p
- [WOR 05] *Proc. Workshop on R&D on Low-pH Cement for a Geological Repository*, Madrid, Espagne, 15-16 Juin (2005) 200 p
- [WOR 07] *Proc. Workshop on R&D on Low-pH Cement for a Geological Repository*, Paris, France, 13-14 Juin (2007) 143 p
- [XI 97] Y. Xi, D.D. Siemer, B.E. Scheetz, Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved slag cement with added silica fume, *Cem. Concr. Res.* **27** (1997) 75-82
- [ZAJ 07] M. Zajac, Etude des relations entre vitesse d'hydratation, texturation des hydrates et résistance mécanique finale des pâtes et micro-mortiers de ciment Portland, *Thèse de doctorat, Université de Bourgogne* (2007)

- [ZEL 00] J. Zelic, D. Rusic, D. Veza, R. Krstulovic, The Role of Silica Fume in the Kinetics and Mechanisms During the Early Stage of Cement Hydration, *Cem. Concr. Res.* **30** (2000) 1655-1662
- [ZHO 01] Q. Zhou, F.P. Glasser, Thermal Stability and Decomposition Mechanisms of Ettringite at <120°C, *Cem. Concr. Res.*, **31** [9] (2001) 1333-1339
- [ZHU 00] L.T. Zhuravlev, The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model, *Colloids and Surfaces A* **173** (2000) 1-38

ANNEXES

ANNEXES

Annexe 1 : Les liants bas pH à l'international	197
1 Etudes menées au Canada.....	197
2 Etudes menées au Japon	199
3 Etudes menées en Suède.....	201
4 Etudes menées en Finlande.....	203
5 Etudes menées en Espagne	205
Annexe 2 : Diffractogrammes des matières premières	207
Annexe 3 : Analyse des solutions par ICP/AES	209
Annexe 4 : Base de données thermodynamiques.....	210
Annexe 5 : Principe de la RMN du solide.....	214
Annexe 6 : Spectres ²⁷Al MAS-RMN.....	220
Pâte B40 – 6 mois - 20°C	220
Pâte B40 – 6 mois – 50°C.....	221
Pâte B40 – 6 mois – 80°C.....	222
Cendres volantes	223
T1 – 6 mois – 20°C	224
T1 – 6 mois – 50°C	225
T1 – 6 mois – 80°C	226
Annexe 7 : Spectres ²⁹Si MAS-RMN.....	227
B40 – 6 mois 20°C	227
B40 – 6 mois 50°C	228
B40 – 6 mois 80°C	229
CEM I – 6 mois – 20°C	230
CEM I – 6 mois – 50°C	231
CEM I – 6 mois – 80°C	232
Cendres volantes	233
T1 – 6 mois – 20°C	234
T1 – 6 mois – 50°C	235
T1 – 6 mois – 80°C	236
Annexe 8 : Adsorption d'alcalins et du calcium sur la silice résiduelle.....	237

Annexe 1 : Les liants bas pH à l'international

1 Etudes menées au Canada

Le béton LHHPC (Low Heat High Performance Concrete) [GRA 98] a été développé par l'AECL (Energie Atomique du Canada) dans le cadre du projet canadien TSX (Tunnel Sealing eXperiment) qui a pour objectif de montrer la faisabilité du scellement d'une galerie de site de stockage profond et de comparer les propriétés hydrauliques du béton et de l'argile.

▼ Principes de formulation

La formulation du béton LHHPC a été mise au point en respectant les principes suivants :

- la teneur en CEM I est diminuée jusqu'à une valeur telle que l'échauffement au sein du matériau pendant l'hydratation n'excède pas 20°C,
- de la fumée de silice est ajoutée en quantité suffisante pour que la portlandite libérée par l'hydratation du ciment Portland soit consommée en totalité par réaction pouzzolanique,
- un filler siliceux faiblement pouzzolanique (silice broyée, également utilisée dans les bétons de poudres réactives) est introduit afin d'augmenter la compacité du matériau,
- le rapport E/Liant est maintenu à une valeur aussi élevée que possible afin de favoriser l'hydratation du liant tout en conservant des propriétés acceptables pour le matériau durci,
- le ciment Portland utilisé est résistant aux sulfates.

Le liant qui constitue le béton LHHPC est composé de 50% de CEM I et de 50% de fumée de silice. Ses caractéristiques sont comparées dans le *Tableau A - 1* à celles d'un béton hautes performances et d'un béton à haute teneur en cendres volantes.

Le béton LHHPC présente des analogies avec le béton hautes performances (BHP) :

- une partie du ciment est remplacée par de la fumée de silice qui joue le rôle de filler et de pouzzolane,

- l'utilisation d'un superplastifiant permet d'améliorer l'ouvrabilité du matériau sans augmenter le dosage en eau,
- la distribution granulaire est optimisée pour accroître la compacité du matériau.

Il diffère néanmoins sur trois points essentiels :

- le dosage en ciment est fortement réduit afin de limiter l'élévation de température pendant l'hydratation,
- le dosage en fumée de silice est doublé,
- le dosage en eau est augmenté pour favoriser l'hydratation des phases liantes.

	Béton à haute teneur en cendres volantes	Béton hautes performances	Béton à faible chaleur d'hydratation (LHHPC)
Composition	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
Ciment Portland	194	497	97
Fumée de silice	-	49,7	97
Cendres volantes	194	-	-
Silice broyée	-	-	194
Superplastifiant	1,5	7,1	10,3
Sable	895	703	895
Gravier	1040	1100	1040
Eau	128	124	97
Rapport E/CM	0,33	0,23	0,50

Tableau A - 1 : Composition du béton LHHPC – Comparaison avec un béton riche en cendres volantes et un béton à hautes performances

▼ Propriétés

- L'élévation de température, mesurée au cours d'essais échelle 1 au cœur de blocs de bétons de 20 m³, est faible (21°C) en raison de son faible dosage en ciment.
- Après 90 jours de cure, le pH à l'équilibre d'une solution d'eau déminéralisée en contact avec le béton LHHPC broyé (dans un rapport massique 1/1) est de 10,6. L'expérience réalisée dans des conditions identiques avec un béton de ciment Portland conduirait à un pH supérieur à 13.
- La résistance à la compression du béton LHHPC dépasse 70 MPa à l'échéance de 28 jours : le matériau peut donc être classé dans la catégorie des bétons à hautes performances.
- Le retrait endogène du béton LHHPC ($\approx 250 \mu\text{m/m}$ à 28j) est très supérieur à celui des bétons conventionnels ($\approx 50 \mu\text{m/m}$). Ce résultat est une conséquence de l'affinement du réseau poreux lié à la présence de fumée de silice.

- L'étude approfondie du comportement à long terme du béton LHHPC reste à réaliser. Plusieurs éléments apparaissent néanmoins favorables à une bonne durabilité du matériau.

- * Le matériau hydraté possède une porosité très fine (un mode poreux centré autour de 10 nm), ce qui doit lui conférer une faible perméabilité.

- * Le coefficient de diffusion des chlorures est inférieur à celui mesuré dans les bétons à hautes performances.

- * Après 28 jours d'hydratation, la portlandite n'est plus détectée par ATG au sein du matériau. Cette phase est la plus soluble des bétons conventionnels : sa lixiviation s'accompagne d'une augmentation de la porosité, d'une diminution de la cohésion et d'une chute des résistances mécaniques. Les hydrates constitutifs du liant dans le béton LHHPC ont une solubilité beaucoup plus faible.

Le béton LHHPC peut être utilisé dans des constructions de structures massives qui demandent une faible chaleur d'hydratation du matériau tout en conservant la résistance en compression d'un béton à hautes performances.

2 Etudes menées au Japon

L'Institut japonais de Développement du Cycle Nucléaire (JNC) conduit un programme de formulation et de caractérisation de liants dont la solution interstitielle présenterait un pH voisin de 11.

▼ Principes de formulation

Afin de diminuer le pH de la solution interstitielle par rapport aux ciments Portland conventionnels, une partie du liant est remplacée par des composés pouzzolaniques ou hydrauliques : fumée de silice, cendres volantes, laitier de haut fourneau (*Tableau A - 2* [IRI 99]).

Référence du matériau	CEM I	CEM I à prise rapide	CEM I résistant aux sulfates	Fumée de silice	Cendres volantes	Laitier
OPC	100	-	-	-	-	-
OS40	60	-	-	40	-	-
HSF	-	30	-	20	50	-
OSF	40	-	-	20	40	-
SRPC	-	-	100	-	-	-
OB30	70	-	-	-	-	30
OF90	10	-	-	-	90	-

Tableau A - 2 : Composition massique des matériaux testés

Après hydratation pendant 28 jours, les matériaux sont broyés et mis en contact avec de l'eau ultrapure (volume d'eau / masse de ciment V/M = 40 mL/g). Le pH des solutions est mesuré à l'équilibre (Tableau A - 3).

Matériau	OPC	SRPC	OB30	OS40	OF90	HSF	OSF
pH	≈13	≈13	≈13	≈12	≈12	≈11	≈11

Tableau A - 3 : pH d'équilibre des solutions au contact des matériaux hydratés broyés (V/M = 40 mL/g)

Les ciments Portland (ordinaires ou résistants aux sulfates) et le ciment au laitier OBS30 conduisent logiquement à des pH voisins de 13, contrôlés par la dissolution des alcalins et de la portlandite. La présence de cendres volantes et/ou de fumée de silice provoque une diminution du pH d'équilibre. Deux liants semblent intéressants car leur pH d'équilibre est proche de 11 : le liant HSF (30% CEM I à prise rapide – 20% fumée de silice – 50% cendres volantes) et le liant OSF (40% CEM I – 20% fumée de silice – 40% cendres volantes).

▼ Propriétés

Les pâtes préparées à partir des liants HSF et OSF dont le pH d'équilibre est proche de 11 présentent une viscosité un peu supérieure à celle du ciment Portland, une prise plus lente et une chaleur d'hydratation nettement diminuée (Tableau A - 4).

Matériau	Densité	Surface spécifique (cm ² /g)	Rapport E/C	Début de prise	Fin de prise	Etalement (mm)	Chaleur d'hydratation (J/g)		
							7 j	28 j	91 j
OPC	3.17	3410	0.276	2h05min	2h43min	246	329	369	424
HSF	2.46	5940	0.333	3h34min	6h00min	214	176	267	305
OSF	2.56	5640	0.338	4h52min	6h32min	211	230	286	321

Tableau A - 4 : Comparaison des propriétés des pâtes de ciment HSF et OSF à celles du ciment Portland

Ces deux ciments ont été utilisés avec succès pour élaborer un mortier injectable destiné au comblement des fissures ainsi qu'un béton auto-plaçant. Les résistances à 90 jours des deux bétons HSF et OSF sont supérieures à 90 MPa. L'élévation de température est réduite par rapport à celle du béton de ciment Portland.

Le comportement en lixiviation d'une pâte de ciment OSF a été comparé à celui d'une pâte de ciment Portland CEM I [GAL 02]. Les échantillons, de rapport E/C égal à 0,45, ont subi une cure de 8 mois à 55°C dans un environnement saturé en humidité afin d'accélérer les processus d'hydratation.

La dégradation des échantillons par lixiviation apparaît d'autant plus importante que la teneur initiale en portlandite dans le matériau est élevée. C'est la pâte de ciment OSF qui présente la décalcification la plus lente (*Tableau A - 5*).

Type de ciment	Teneur initiale en portlandite	Flux de calcium lixivié ($\text{mol/m}^2/\text{j}^{0,5}$)	Epaisseur dégradée à 1 an (mm)	Vitesse de dégradation ($\text{mm/j}^{0,5}$)
CEM I	16,4 %	1,75	3,6	0,19
OSF	1,2 %	0,21	0,6	0,03

Conditions de lixiviation : eau désionisée et décarbonatée, température réglée à $20 \pm 1^\circ\text{C}$, atmosphère d'azote, rapport surface de l'échantillon / volume de solution compris entre 0,05 et 0,1 m^1 , pH maintenu à $7 \pm 0,1$ par ajout d'acide nitrique 0,5 - 0,215 M dans le réacteur, renouvellement de la solution quand le volume d'acide ajouté atteint 1% du volume de solution de lixiviation.

Tableau A - 5 : Lixiviation des pâtes de CEM I et OSF

3 Etudes menées en Suède

L'Institut Suédois de Recherche sur le Ciment et le Béton effectue depuis 1998 des études de formulation et de caractérisation de liants bas pH pour le compte de SKB (société suédoise de gestion des déchets radioactifs) [LAG 03].

▼ Principes de formulation

Les principes de formulation retenus sont comparables à ceux du béton canadien LHHPC :

- choix d'un ciment Portland faiblement alcalin,
- diminution du dosage en ciment par ajout d'un ultra-filler (filler de granulométrie inférieure à celle du ciment), qui permet également d'améliorer la compacité,
- introduction de fumée de silice afin de consommer toute la portlandite résultant de l'hydratation du ciment Portland,

- dosage en eau élevé afin d'hydrater le liant en totalité.

Le liant du béton suédois [HUG 05] est composé de 16,7% de fumée de silice et de 83,3% de CEM I.

Les compositions des différents matériaux élaborés sont récapitulées dans le *Tableau A - 6*.

Référence	Granulats (0-8 mm)	Granulats (8-16 mm)	Filler quartz	Filler cristoballite	FS	CEM I	Eau	SP	Volume mis en œuvre
33	1086,5	889	100	100	30	150	117,5	1,75	20 L
34	1086,5	889	100	100	30	150	132	1,75	20 L
35	1086,5	889	100	100	30	150	147	1,75	20 L
36	1315	691,5	100	100	30	150	147	1,75	20 L
37	1315	691,5	100	100	30	150	162	1,75	20 L
36F	1314	691,5	100	100	30	150	147	1,75	100 L
38F – 39F	1318	691,5	100	100	30	150	114	1,75	100 L

Tableau A - 6 : Formulations de bétons bas pH développées en Suède (masses en kg pour 1 m³)

✓ Propriétés

Malgré un dosage en eau élevé, les bétons présentent une **forte résistance à la compression**, (qui dépasse 100 MPa à l'échéance d'un an pour la formulation 38) et rentrent dans la catégorie des bétons à haute résistance (*Tableau A - 7*).

Référence	Eau / ciment	Eau / liant	Retrait de dessiccation (µm/m)	Résistance à la compression (MPa)
33	0,78	0,65		28 jours : 63,4
34	0,88	0,73		28 jours : 54,5
35	0,98	0,82		28 jours : 44,1
36	0,98	0,82		28 jours : 47,7
37	1,08	0,90		28 jours : 40,5
36F	0,98	0,82	- 290 : 21 jours 600 : 231 jours	28 jours : 46,6 1 an : 77,8
38F	0,76	0,63	- 240 : 21 jours - 490 : 231 jours	28 jours : 71,1 1 an : 104,4
39F	0,76	0,63		28 jours : 73,8

Tableau A - 7 : Propriétés des bétons bas pH développés en Suède

L'étude du comportement en lixiviation du béton suédois 38F / 39F (16,7% fumée de silice et 83,3% CEM I, rapport eau / liant 0,63) met en évidence :

- un pic de pH, lié à la solubilisation des alcalins, qui atteint **11,7** dans le cas où le matériau âgé de 28 j est introduit sous forme broyée dans de l'eau déminéralisée (rapport V/M = 1,675 L/kg),

- une stabilisation ultérieure, après renouvellement de la solution, à une valeur comprise entre 8,5 et 9,6.

4 Etudes menées en Finlande

L'objectif est de développer des coulis « bas pH » injectables dans des fissures de plus de 100 µm. Les travaux de formulation ont été conduits par Anna Krönlof [KRO 04] et les caractérisations (essentiellement des essais de lixiviation) par Ulla Vuorinen [VUO 05].

▼ Principes de formulation

Deux types d'ajout sont utilisés pour réduire le pH : la fumée de silice et le laitier. Les compositions des coulis sont données dans le *Tableau A - 8*. Un ciment japonais (« Low Alkali Cement ») est aussi testé.

Référence	CEM I	WCE	FS	Laitier	Gypse	Ciment alumineux	E/L
12	77 %		23 %				1,26
f63	56 %		38 %		1,5 %	4,2 %	2,48
f64	49 %		46 %		1,3 %	3,7 %	2,91
w1		56 %	38 %		1,5 %	4,2 %	2,48
w2		49 %	46 %		1,3 %	3,7 %	2,91
R52	92,5 %		7 %				
44	4 %		16 %	80 %			1,36
S14	2,9 %		29 %	59 %	9,3 %		1,6
S20	3,1 %		31 %	63 %			1,6

WCE : White Cement Egyptian (très peu dosé en alcalins). Le CEM I utilisé est un microciment. FS : fumée de silice. E/L = masse d'eau / masse de liant

Tableau A - 8 : Compositions des liants finlandais

Le ciment alumineux et le gypse permettent d'avoir une résistance en compression acceptable à très court terme grâce à la formation rapide d'ettringite.

▼ Propriétés

Des essais de lixiviation ont été effectués afin d'évaluer le pH des lixiviats en contact avec le coulis bas pH.

Les échantillons de pâte de ciment sont conservés dans des sacs plastiques pendant 58 jours à 20°C. Ils sont ensuite découpés en disques pour les tests de lixiviation. Chaque échantillon est mis en contact avec 30 mL de solution lixiviante avec un rapport surface de l'échantillon / vol de solution de 0,85 cm²/mL. Le test de lixiviation est mis au point de façon à représenter le mieux possible les conditions environnementales du stockage. Dans ce test, la solution lixiviante (pH 8,8) est remplacée par aliquotes avec une fréquence représentative des conditions qui pourraient être rencontrées dans le site de stockage d'Olkiluoto. Ce renouvellement s'effectue sur la base suivante : 0,26 L/an. Le volume de solution remplacé est d'environ 104 mL. Ce test s'est déroulé durant 20 à 25 semaines, en atmosphère inerte.

Les valeurs de pH des lixiviats des différents coulis sont représentées sur la *Figure A - 1*.

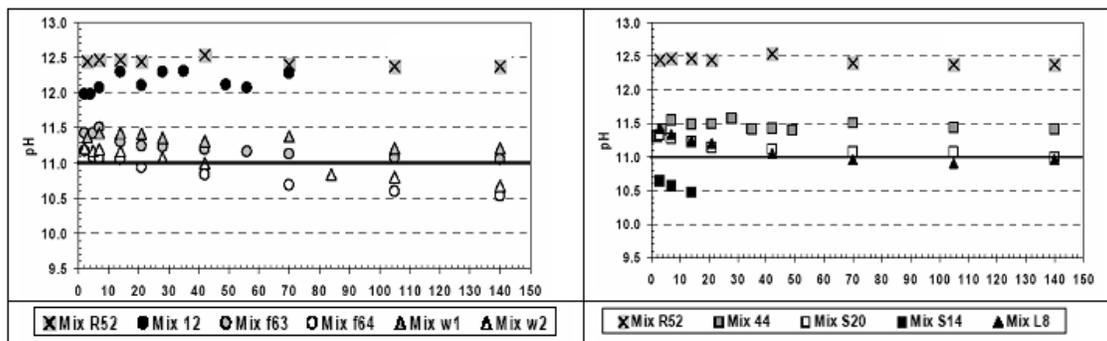


Figure A - 1 : Evolution au cours du temps du pH des lixiviats obtenus avec les différents coulis

Le coulis S20 présente un pH de 11 au bout de 140 jours. Cependant, cette formulation a été écartée, les sulfures apportés par le laitier risquant de dégrader les conteneurs en cuivre placés dans le stockage.

Seuls les coulis f63, f64, w1 et w2 présentent à la fois des pH inférieurs ou proches de 11, et une compatibilité chimique avec le stockage. Autrement dit, les mélanges les plus prometteurs sont les binaires à base de ciment Portland et de fumée de silice (contenant 38 % ou 46 % de fumée de silice). Ce sont également eux qui conduisent aux hydrosilicates de calcium de plus faible rapport C/S (0,82 et 0,65 respectivement).

L'analyse du solide a été effectuée sur le solide initial (ayant subi 58 jours de cure), puis sur le solide lixivié pendant 20 à 25 semaines. La portlandite n'est détectée que dans l'échantillon (sain et lixivié) R52 présentant la plus forte teneur en clinker.

5 Etudes menées en Espagne

En s'appuyant sur les travaux effectués en France par le CEA ([CAU 06], [COD 07a]), J.L. GARCIA et ses collègues de l'institut IETcc-CSCI (Espagne) [GAR 07] ont formulé des bétons bas pH à partir de liants binaires CEM I / fumée de silice et ternaires CEM I / fumée de silice / cendres volantes.

▼ Formulation

Les compositions des deux liants étudiés sont récapitulées dans le *Tableau A - 9*.

	CEM I	Fumée de silice	Cendres volantes
Binaire	60%	40%	0%
Ternaire	35%	35%	30%

Tableau A - 9 : Composition des liants étudiés en Espagne

▼ Propriétés

- Pour les liants binaires et ternaires, la quantité de portlandite diminue lorsque le temps d'hydratation augmente ; ce composé disparaît complètement après 90 jours de cure dans le cas où le pourcentage des ajouts est supérieur à 45%. De façon contraire, l'avancement de l'hydratation fait augmenter la quantité de portlandite dans le témoin CEM I.
- Des essais d'extraction de solution interstitielle ont été effectués dans l'objectif d'étudier le pH et la composition des solutions interstitielles des pâtes préparées à partir des 2 liants précédents.

Après 90 jours d'hydratation, la solution porale du matériau préparé à partir du liant ternaire 35 % CEM I – 35 % fumée de silice – 30 % cendres volantes présente le pH le plus faible (*Tableau A - 10*). La diminution des concentrations en alcalins dans les solutions porales des liants binaires et ternaires par rapport au témoin CEM I est concomitante de l'augmentation des concentrations en calcium et sulfate.

Type de ciment	pH	OH ⁻ (ppm)	OH ⁻ (mmol/l)	Na ⁺ (ppm)	Na ⁺ (mmol/l)	K ⁺ (ppm)	K ⁺ (mmol/l)	Ca ²⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (mmol/l)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (mmol/l)
100% CEM I	13,17	2550,0	150,0	382,0	16,6	3628,0	93,0	461,0	11,5	27,0	0,3
60 % CEM I - 40 % FS	12,22	539,0	31,7	119,7	5,2	321,8	8,3	612,1	15,3	84,4	0,9
50 % CEM I - 50 % FS	11,20	51,0	3,0	165,1	7,2	368,6	9,5	650,9	16,3	2180,0	22,7
35 % CEM I - 35 % FS - 30 % CV	10,90	15,0	0,9	175,1	7,6	387,9	9,9	486,1	12,2	1819,0	18,9

FS : fumée de silice

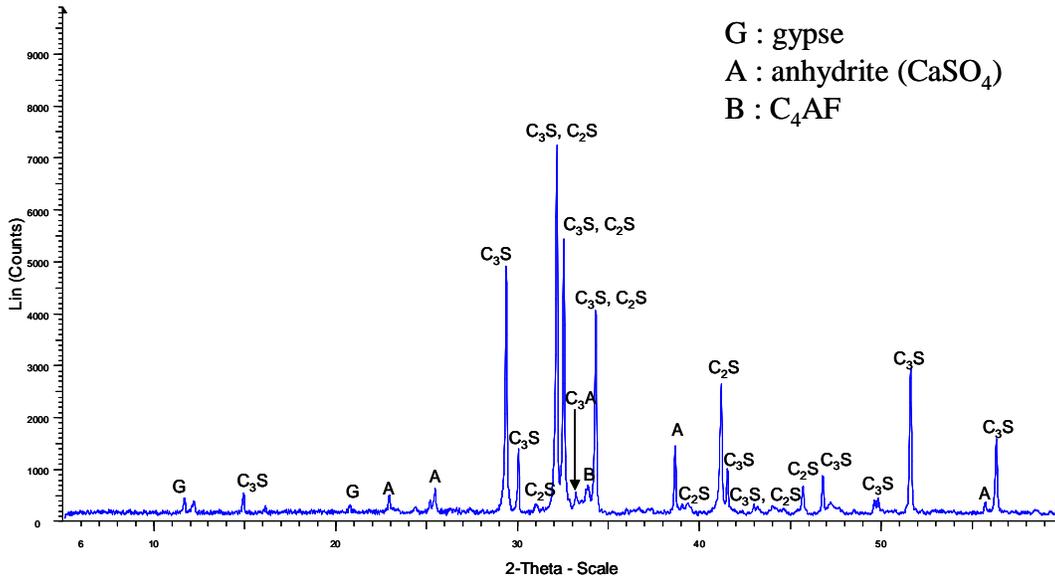
CV : cendres volantes

Tableau A - 10 : pH et composition de la solution porale après 90 jours d'hydratation

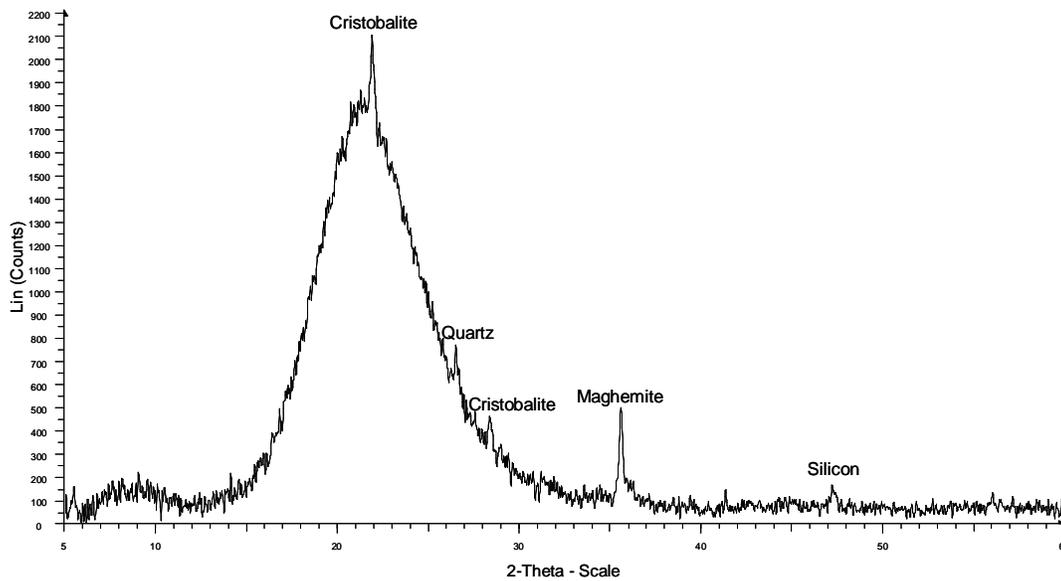
Le rapport C/S des C-S-H dans les pâtes de ciments bas pH préparées varie entre 1,2 et 0,8.

Annexe 2 : Diffractogrammes des matières premières

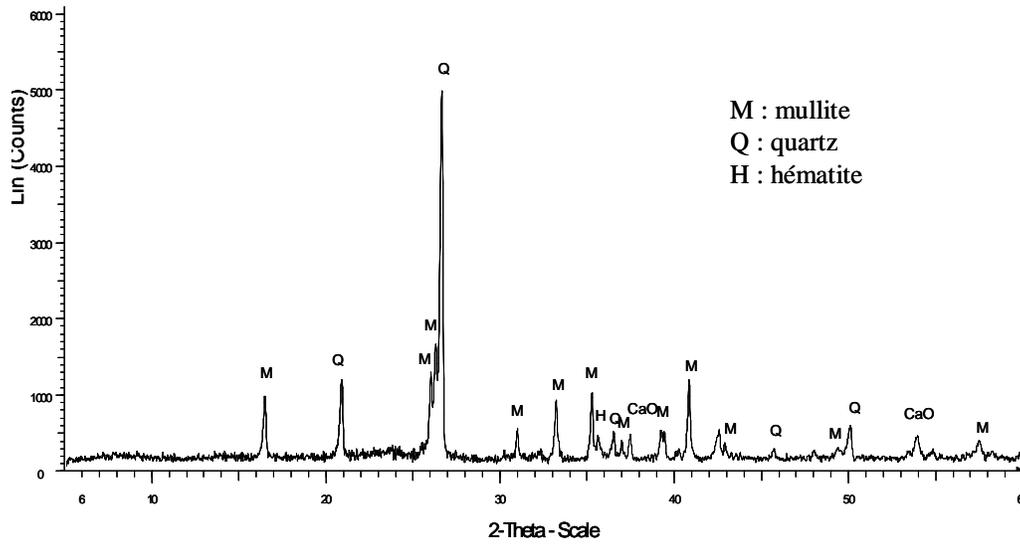
CEMI



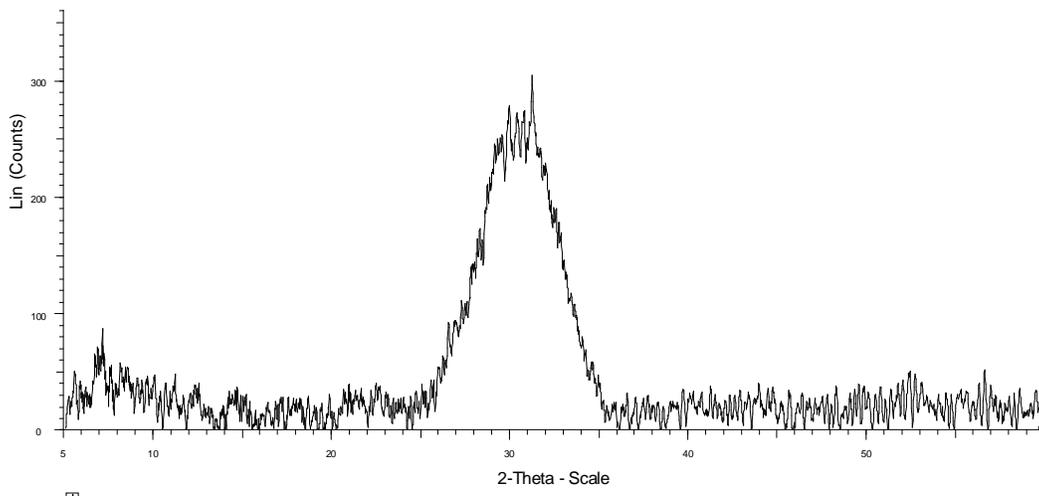
Fumée de silice



Cendres volantes



Laitier



Annexe 3 : Analyse des solutions par ICP/AES

L'analyse de la composition des solutions a été réalisée à l'aide d'un spectromètre ICP/AES (Inductively Coupled Plasma / Atomic Emission Spectrometry). Cet appareil présente l'avantage de pouvoir doser un large spectre des éléments du tableau périodique avec une très grande rapidité. Pour éviter le problème de carbonatation et la re-précipitation des produits (notamment dans le cas des suspensions préparées en température), les filtrats sont acidifiés (en général 200 μL d' HNO_3 commercial dilué 2 fois pour 9,800 mL d'échantillon) avant l'analyse.

Le principe de la spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif est basé sur la formation de plasma dans un flux de gaz rare. Le plasma à couplage inductif est formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux circulant à travers une série de tubes de quartz concentriques (torche) entourés par une spire (bobine d'induction). Celle-ci est reliée à un générateur de radiofréquences. Le passage d'un courant alternatif dans la bobine d'induction produit un champ électromagnétique qui engendre des courants induits. La torche étant alimentée en argon, une étincelle est produite pour permettre l'excitation de l'argon gazeux. Les électrons sont accélérés par le champ électromagnétique ; il en résulte une collision entre atomes d'argon et la production subséquente d'un grand nombre d'électrons et d'ions argon, qui seront eux-mêmes accélérés. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que le gaz soit fortement ionisé. On obtient in fine la formation d'un plasma d'une température de 10000 degrés Kelvin.

L'échantillon liquide à analyser est nébulisé puis transmis vers la plasma. Il subit différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation conduisant à une excitation des atomes et des ions. Après excitation, les atomes contenus dans l'échantillon émettent de la lumière dont la longueur d'onde leur est caractéristique et dont l'intensité est proportionnelle à la concentration. La lumière est transmise par l'intermédiaire du système optique (réseau + prisme) vers un détecteur qui permet la mesure de l'intensité. Les limites de détection des éléments varient selon leur nature et peuvent descendre jusqu'à la μmol par litre.

Annexe 4 : Base de données thermodynamiques

(Les données sont tirées de référence [REV 97], adaptées au formalisme PHREEQC)

Ettringite

Ca₆Al₂S₃O₅H₆ + 12H⁺ = 6Ca⁺² + 2Al⁺³ + 3SO₄⁻² + 38H₂O
 log_k 55.19
 delta_h -80.32 kcal

Monosulfo

Ca₄Al₂SO₂H₂₄ + 12H⁺ = 4Ca⁺² + 2Al⁺³ + SO₄⁻² + 18H₂O
 log_k 71.34
 delta_h -120.0 kcal

Monochloro

Ca₄Al₂Cl₂O₁₆H₂₀ + 12H⁺ = 4Ca⁺² + 2Al⁺³ + 2Cl⁻ + 16H₂O
 log_k 72.37
 delta_h 0 kcal

Monocarbo

Ca₄Al₂CO₂O₂₀H₂₂ + 12H⁺ = 4Ca⁺² + 2Al⁺³ + CO₃⁻² + 17H₂O
 log_k 69.57
 delta_h 0 kcal

Hemicarbo

Ca₄Al₂CO_{0.5}O_{18.5}H₂₁ + 13H⁺ = 4Ca⁺² + 2Al⁺³ + 0.5CO₃⁻² + 17H₂O
 log_k 85.41
 delta_h 0 kcal

C3AH6

Ca₃Al₂O₁₂H₁₂ + 12H⁺ = 3Ca⁺² + 2Al⁺³ + 12H₂O
 log_k 78.65
 delta_h -137.0 kcal

HGSI Low

Ca₃Al₂Si_{0.3}O₁₂H_{10.8} + 12H⁺ = 3Ca⁺² + 2Al⁺³ + 0.3H₄SiO₄ + 10.8H₂O
 log_k 76.11
 delta_h 0 kcal

HGSI High

Ca₃Al₂Si_{0.8}O₁₂H_{8.8} + 12H⁺ = 3Ca⁺² + 2Al⁺³ + 0.8H₄SiO₄ + 8.8H₂O
 log_k 72.63
 delta_h 0 kcal

C2ASH8

Ca₂Al₂Si_{0.15}H₁₆ + 10H⁺ = 2Ca⁺² + 2Al⁺³ + H₄SiO₄ + 11H₂O
 log_k 49.58
 delta_h 0 kcal

C2AH8

Ca₂Al₂O₁₃H₁₆ + 10H⁺ = 2Ca⁺² + 2Al⁺³ + 13H₂O
 log_k 59.48
 delta_h 0 kcal

CAH10

CaAl₂O₁₄H₂₀ + 8H⁺ = Ca⁺² + 2Al⁺³ + 14H₂O
 log_k 37.65
 delta_h 0 kcal

C4AH13

Ca₄Al₂O₂₀H₂₆ + 14H⁺ = 4Ca⁺² + 2Al⁺³ + 20H₂O
 log_k 103.76
 delta_h 0 kcal

C0.8SH2.6

Ca_{0.8}Si_{0.4}H_{5.2} + 1.6H⁺ = 0.8Ca⁺² + H₄SiO₄ + 1.4H₂O
 log_k 11.12
 delta_h 0 kcal

C1.1SH3.2

Ca_{1.1}Si_{0.6}H_{6.4} + 2.2H⁺ = 1.1Ca⁺² + H₄SiO₄ + 2.3H₂O
 log_k 16.82

Annexes

delta_h 0 kcal

C1.8SH4.6
 $\text{Ca}_{1.8}\text{Si}_{0.8}\text{H}_{9.2} + 3.6\text{H}^+ = 1.8\text{Ca}^{+2} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + 4.4\text{H}_2\text{O}$
log_k 33.33
delta_h 0 kcal

Portlandite
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$
log_k 22.880
delta_h -30.69 kcal

M4AH10
 $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_{17}\text{H}_{20} + 14\text{H}^+ = 4\text{Mg}^{+2} + 2\text{Al}^{+3} + 17\text{H}_2\text{O}$
log_k 73.26
delta_h 0 kcal

M6AH13
 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}\text{H}_{26} + 18\text{H}^+ = 6\text{Mg}^{+2} + 2\text{Al}^{+3} + 22\text{H}_2\text{O}$
log_k 105.0
delta_h 0 kcal

K2SO4
 $\text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{-2}$
log_k -1.66
delta_h 0 kcal

Syngenite
 $\text{CaK}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{Ca}^{+2} + 2\text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{-2}$
log_k -7.44
delta_h 0 kcal

Gypsum
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$
log_k -4.59
delta_h -0.109 kcal
-analytic 68.2401 0.0 -3221.51 -25.0627

Al(OH)3(a)PQ
 $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$
log_k 10.38
delta_h -27.045 kcal

Al(OH)3(a)DD
 $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$
log_k 8.12
delta_h -27.045 kcal

Gibbsite
 $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$
log_k 7.15
delta_h -22.800 kcal

Calcite
 $\text{CaCO}_3 = \text{CO}_3^{-2} + \text{Ca}^{+2}$
log_k -8.480
delta_h -2.297 kcal
-analytic -171.9065 -0.077993 2839.319 71.595

Aragonite
 $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$
log_k -8.36
delta_h -2.615 kcal

Lime
 $\text{CaO} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$
log_k 32.797
delta_h -46.265 kcal

Anhydrite
 $\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$
log_k -4.360
delta_h -1.710 kcal
-analytic 197.52 0.0 -8669.8 -69.835

Boehmite
 $\text{AlOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Al}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$

Annexes

```

log_k 8.578
delta_h -28.13 kcal

Periclase
MgO + 2H+ = Mg+2 + H2O
log_k 21.51
delta_h -36.135 kcal

Brucite
Mg(OH)2 + 2H+ = Mg+2 + 2H2O
log_k 16.792
delta_h -25.84 kcal

Wollastonite
CaSiO3 + H2O + 2H+ = H4SiO4 + Ca+2
log_k 12.996
delta_h -19.498 kcal

Larnite
Ca2SiO4 + 4H+ = H4SiO4 + 2Ca+2
log_k 39.141
delta_h -57.238 kcal

Ca3SiO5
Ca3SiO5 + 6H+ = H4SiO4 + 3Ca+2 + H2O
log_k 73.867
delta_h -106.335 kcal

Ca3Al2O6
Ca3Al2O6 + 12H+ = 2Al+3 + 3Ca+2 + 6H2O
log_k 1000
delta_h -106.335 kcal

SiO2(a)PQ
SiO2 + 2 H2O = H4SiO4
log_k -2.710
delta_h 3.340 kcal
-analytic -0.26 0.0 -731.0

amSiO2DD
SiO2 + 2 H2O = H4SiO4
log_k -2.85
delta_h 3.340 kcal

Merwinite
Ca3MgSi2O8 + 8H+ = 2H4SiO4 + Mg+2 + 3Ca+2
log_k 68.543
delta_h -107.111 kcal

Gehlenite
Ca2Al2SiO7 + 10H+ = 2Al+3 + H4SiO4 + 2Ca+2 + 3H2O
log_k 56.822
delta_h -116.125 kcal

AlOHSO4
AlOHSO4 + H+ = Al+3 + SO4-2 + H2O
log_k -3.23
delta_h -0 kcal

Al4(OH)10SO4
Al4(OH)10SO4 + 10H+ = 4Al+3 + SO4-2 + 10H2O
log_k 22.7
delta_h -0 kcal

AlumK
KAl(SO4)2:12H2O = K+ + Al+3 + 2SO4-2 + 12H2O
log_k -5.17
delta_h 7.22 kcal

Microcline
KAlSi3O8 + 4H2O + 4H+ = 3H4SiO4 + Al+3 + K+
log_k 0.616
delta_h -12.309 kcal

Albite(low)
NaAlSi3O8 + 4H+ + 4H2O = Na+ + Al+3 + 3H4SiO4
log_k 2.592

```

Annexes

delta_h -17.4 kcal

Pyrite

$\text{FeS}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^-$
log_k -18.479
delta_h 11.3 kcal

Kaolinite

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
log_k 5.726
delta_h -35.28 kcal

Dolomite

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$
log_k -17.090
delta_h -9.436 kcal

Siderite

$\text{FeCO}_3 = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
log_k -10.890
delta_h -2.480 kcal

Quartz

$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$
log_k -3.980
delta_h 5.990 kcal
-analytic 0.41 0.0 -1309.0

Kaolinite

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{Al}^{3+}$
log_k 7.435
delta_h -35.300 kcal

Albite

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$
log_k -18.002
delta_h 25.896 kcal

Anorthite

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$
log_k -19.714
delta_h 11.580 kcal

Annexe 5 : Principe de la RMN du solide

[VIA 00, CHE 07]

Le principe de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) repose sur le comportement du moment magnétique de certains noyaux atomiques sous l'influence de champs magnétiques externes, constants ou alternatifs, et de champs locaux induits par les noyaux environnants et la distribution de charges électroniques autour du noyau considéré.

Action d'un champ magnétique permanent B_0 sur un système de spins

Le moment magnétique permanent μ est proportionnel au moment angulaire I selon la relation :

$$\mu = \gamma \hbar I$$

où γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau étudié, qui doit donc avoir un nombre quantique de spin non nul, possédant un moment magnétique permanent, et \hbar la constante de Planck divisée par 2π . La projection du moment magnétique m sur l'axe z , axe qui sera ensuite défini selon l'orientation du champ B_0 permanent, peut prendre $2I+1$ valeurs, selon la relation suivante :

$$\mu_z = \gamma \hbar m_i$$

avec $-I \leq m_i \leq +I$, m_i , nombre entier, étant appelé nombre quantique de spin. En l'absence de champ magnétique, les niveaux d'énergie associés à ces différents états sont dégénérés.

En présence d'un champ magnétique statique B_0 , le moment magnétique μ interagit avec le champ B_0 et décrit un mouvement de précession autour de B_0 , avec une fréquence ω_0 appelée fréquence de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$. L'interaction entre ces noyaux et le champ magnétique lève la dégénérescence. Ce phénomène est appelé effet Zeeman (*Figure A - 2*). Les différents niveaux d'énergie ont alors pour valeur :

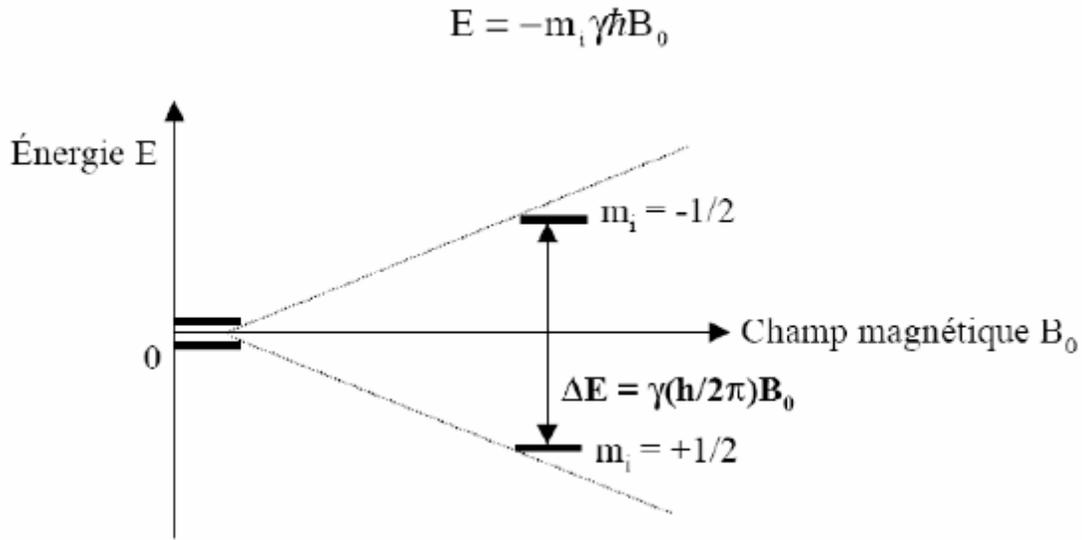


Figure A - 2 : Illustration de l'effet Zeeman, levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique permanent sur un spin $I=1/2$

A l'équilibre thermique, il ne différence de population des spins régie par la loi de distribution de Boltzmann :

$$N_\alpha / N_\beta = \exp(\Delta E / kT) = \exp(\gamma \hbar B_0 / kT)$$

où N_α et N_β représentent la probabilité d'occupation des spins dans un niveau $1/2$ et $-1/2$ et k la constante de Boltzmann.

La différence de population entre les deux états dépend du rapport gyromagnétique du noyau, du champ appliqué B_0 et de la température.

Action d'un champ de radiofréquence B_1

La spectroscopie de RMN pulsée consiste, par l'application d'un champ magnétique variable B_1 de fréquence ω (du domaine des radiofréquences) et perpendiculaire à B_0 , à induire des transitions entre ces niveaux d'énergie. La condition de résonance est atteinte lorsque $\omega = \omega_0$. Le système absorbe alors l'énergie nécessaire à une transition de spin nucléaire.

L'application du champ radiofréquence B_1 perpendiculairement à B_0 entraîne la précession de l'aimantation M autour de B_1 (donc dans le plan xOy) à la fréquence $\omega_1 = \gamma B_1$, qui se superpose à celle de Larmor. On définit ainsi un nouveau référentiel (O, x', y', z') , où z'

= z, tournant à la vitesse angulaire ω autour de B_0 . Quand la condition de résonance $\omega = \omega_0$ est vérifiée dans le référentiel tournant, tout se passe comme si l'on n'avait qu'un seul champ fixe B_1 . L'aimantation tourne alors dans le plan $x'Oy'$ à la fréquence ω_1 .

Si B_1 est appliqué pendant un temps t_p , l'aimantation initiale M_0 s'incline d'un angle $\alpha = \omega_1 \times t_p$ par rapport à l'axe z. Pour $\alpha = \pi/2$, l'aimantation M_0 se trouve au temps $t_{\pi/2}$ dans le plan $x'Oy'$. Selon la direction de B_1 , M_0 est alors dirigée suivant x' (si B_1 est appliqué suivant x'), ou y' (si B_1 est appliqué suivant y').

Dans la population de noyaux considérée, tous les systèmes de spins ne sont pas équivalents. En effet, ils peuvent posséder des environnements chimiques différents, dus à la présence de spins voisins dans le réseau, avec lesquels ils sont en interaction. Après la coupure du champ radiofréquence, les divers systèmes de spins sont donc amenés à préciser à des fréquences différentes, à cause de l'existence de champs magnétiques locaux créés par les interactions avec les autres systèmes de spins voisins. Les moments magnétiques individuels se déphasent alors dans le plan $x'Oy'$, provoquant une décroissance de l'aimantation transversale (sinusoïde amortie) que l'on appelle relaxation. La mesure, en fonction du temps, de la décroissance de l'aimantation dans le plan $x'Oy'$, fournit un signal de RMN, appelé signal de précession libre ou "Free Induction Decay" (FID).

La transformée de Fourier de ce signal de précession libre en fonction du temps permet d'obtenir un spectre d'absorption en fonction de la fréquence. Ce spectre se caractérise par la présence de différentes raies d'absorption, dont la position et la forme dépendent des interactions subies par le système de spins considéré avec l'environnement local. Le système de spins mis hors d'équilibre par l'application du champ radiofréquence B_1 va retourner à l'équilibre, par un échange d'énergie qui résulte des différentes interactions du noyau avec son environnement. La dynamique de ce retour à l'équilibre est caractérisée par différents temps de relaxation.

Un système de spins placé dans un champ magnétique n'est pas uniquement soumis à l'action de ce champ. En effet, il existe également d'autres interactions propres aux noyaux observés.

- *Déplacement chimique*

La valeur du déplacement chimique traduit l'effet de l'environnement électronique autour du noyau et mesure l'effet de la liaison chimique de l'atome avec ses voisins. Dans le cas des études structurales dans les silicates, le déplacement chimique est le paramètre le plus

informatif car il renseigne sur l'environnement local des noyaux nature des substituants (nombre d'oxygènes pontants, géométrie, etc.).

Ce terme d'interaction est dû à l'effet d'écran induit par les électrons environnants sur le champ magnétique appliqué. Ces électrons créent un champ électrique local très faible qui s'oppose au champ B_0 extérieur, de telle manière que le champ effectif subi par le noyau vaut (en ne considérant que les contributions des effets Zeeman et du déplacement chimique) :

$$B_{\text{eff}} = B_0 (1 - \sigma)$$

où σ représente le terme d'écrantage électronique. L'écrantage σ se compose de deux parties, une partie isotrope responsable de la position de la raie de résonance (appelée déplacement chimique isotrope) et une partie anisotrope dépendant de l'orientation de la molécule par rapport au champ magnétique B_0 et responsable de l'élargissement de la raie.

Les noyaux de même espèce, mais situés dans des environnements chimiques différents, présentent ainsi des fréquences de résonance différentes, d'où le nom de "déplacement chimique" donné à σ , qui est exprimé en ppm de la fréquence ω_0 . En général le déplacement chimique est repéré par rapport à un composé de référence dont le déplacement chimique est noté σ_{ref} . Le déplacement chimique δ relatif à σ_{ref} est alors défini par la relation suivante :

$$\delta \text{ (ppm)} = (\nu - \nu_{\text{ref}} / \nu_{\text{ref}}) \cdot 10^6 = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) \cdot 10^6$$

où ν et ν_{ref} représentent, respectivement la fréquence de Larmor de l'échantillon et celle du composé de référence

Lorsque σ est positif, on parle de blindage du noyau, dans le cas contraire on parle de déblindage.

- Interaction dipolaire

Pour les noyaux de spin 1/2, cette interaction peut atteindre plusieurs kHz dans certains cas, et est l'une des causes majeures de l'élargissement des raies de résonance en RMN du solide, principalement en présence de protons. Elle est due au couplage magnétique direct entre les spins nucléaires, qu'elle soit homonucléaire, comme l'interaction proton-proton, ou hétéronucléaire, comme l'interaction silicium-proton. L'interaction dipolaire est inversement proportionnelle au cube de la distance entre les noyaux et renseigne donc sur les proximités entre les atomes. Dans le cas des protons qui ont un rapport gyromagnétique élevé, cette interaction dipolaire est élevée et conduit à un élargissement considérable des raies (plusieurs kHz) dans certains cas. Cependant, ce n'est pas le cas pour les noyaux de ^{29}Si , car leur rapport gyromagnétique est faible.

- Interaction quadrupolaire

Elle n'intervient que dans le cas de noyaux possédant un spin I supérieur à $1/2$ (par exemple ^{27}Al ($I=5/2$), ^{23}Na ($I=3/2$), ^{133}Cs ($I=7/2$)...). Elle résulte du couplage entre le moment quadrupolaire électrique Q du noyau et le gradient de champ électrique local qui provient de la distribution des charges électriques autour du noyau. Ces charges sont aussi bien les atomes environnants (considérés comme des charges) que les électrons de l'atome considéré [KLU 96]. Le gradient de champ électrique est caractérisé par deux paramètres, η le paramètre d'asymétrie ($0 \leq \eta \leq 1$) et e_q qui mesure l'intensité du gradient de champ électrique.

L'interaction quadrupolaire peut être caractérisée par la constante de couplage quadrupolaire : $C_Q = e^2qQ / \hbar$ qui est reliée à la fréquence quadrupolaire ν_Q par la relation [FAU 98a, FAU 98] :

$$\nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$$

Ces paramètres quadrupolaires C_Q et η renseignent sur la distorsion et la symétrie des molécules. Cette interaction peut limiter la résolution des spectres car C_Q peut être importante, de l'ordre du MHz. Cette interaction est nulle dans le cas de symétries cubiques car le gradient de champ électrique est nul. On favorise généralement l'observation de la transition centrale ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) car elle n'est pas assujettie à l'interaction quadrupolaire du premier ordre. En revanche, pour des constantes de couplage de l'ordre du MHz (cas de l'aluminium dans les C-S-A-H), la transition centrale est assujettie à l'interaction quadrupolaire au second ordre (inversement proportionnelle au champ magnétique), ce qui conduit à un élargissement des raies, qui n'est que partiellement réduit par la rotation à l'angle magique (voir ci-dessous). L'utilisation d'un haut champ (11.75T) permet néanmoins de conserver la résolution des différentes coordinences de l'aluminium [IV], [V] et [VI].

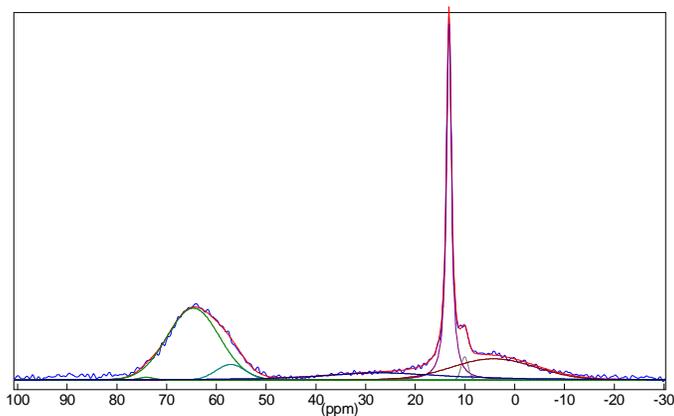
- La rotation à l'angle magique (MAS)

Dans les liquides, les mouvements moléculaires (mouvements Browniens) sont suffisamment rapides pour moyenniser à zéro les interactions anisotropes. En revanche, dans les solides et en l'absence de mouvement, ces interactions qui dépendent de l'orientation des cristallites par rapport au champ magnétique provoquent un élargissement du signal de résonance. La rotation à l'angle magique [AND 58a, AND 58b, LOW 59] est une méthode qui permet d'éliminer les différentes interactions anisotropes (notamment l'anisotropie de déplacement chimique, le couplage dipolaire et partiellement l'interaction quadrupolaire) en

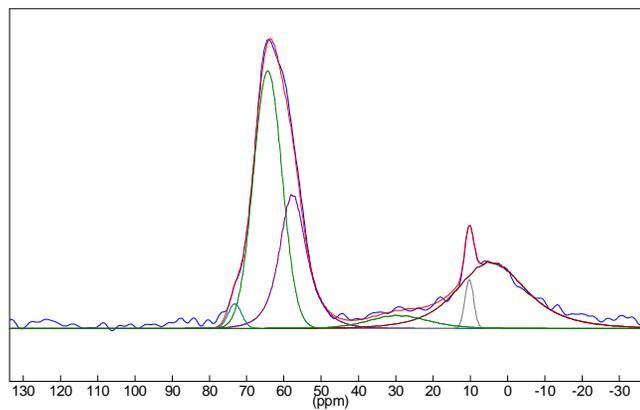
faisant tourner rapidement l'échantillon autour d'un axe incliné de $54,74^\circ$ par rapport au champ magnétique, ce qui permet d'affiner les raies de résonance. Dans le cas du noyau ^{29}Si , une fréquence de rotation de 5 kHz est suffisante pour améliorer la résolution des raies car l'anisotropie de déplacement chimique est généralement faible pour le ^{29}Si .

Annexe 6 : Spectres ^{27}Al MAS-RMN

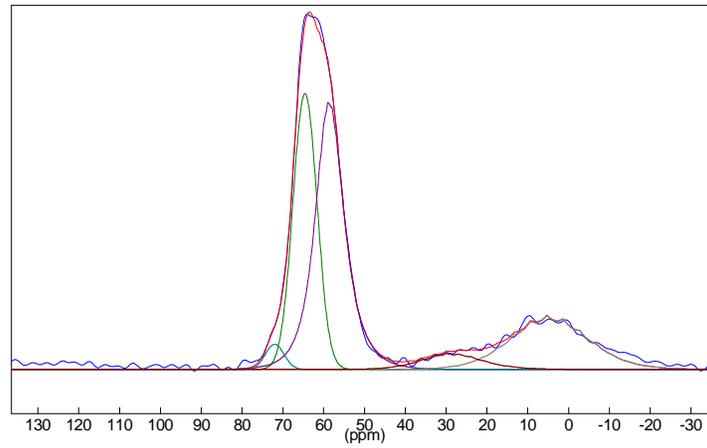
Pâte B40 – 6 mois - 20°C



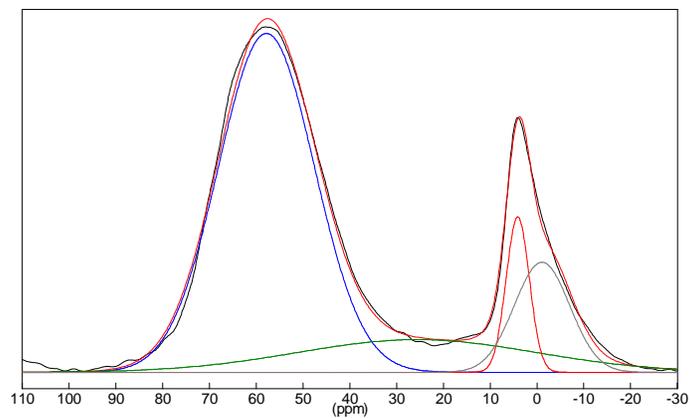
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	64.64	"Gaus/Lor"	1	12.36	0.12	4669.37	12808348.7	38.3
"#2"	13.23	"Gaus/Lor"	0	1.16	1.31	23248.07	8796223.94	26.3
"#3"	57.1	"Gaus/Lor"	1	7.02	0.22	1009.68	1573025.28	4.7
"#4"	10.08	"Gaus/Lor"	1	1.65	0.93	1506.15	550801.33	1.65
"#5"	4.26	"Gaus/Lor"	1	19.81	0.08	1380.94	6071452.85	18.15
"#6"	74.09	"Gaus/Lor"	1	3.62	0.42	171.02	137398.44	0.41
"#7"	29.29	"CzSimple"	-	-	-	7990.64	3508160	10.49

Pâte B40 – 6 mois – 50°C

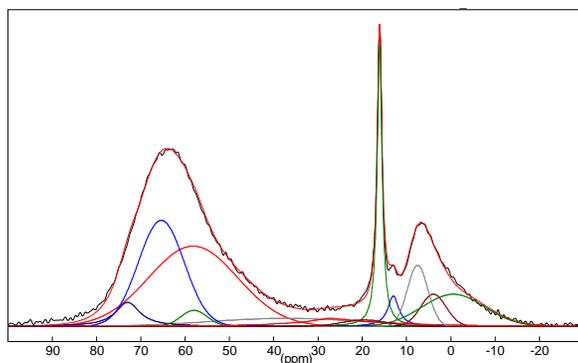
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	64.36	"Gaus/Lor"	1	9	0.17	5550	11085416.2	40.64
"#2"	58.2	"CzSimple"	-	-	-	74000	6284995.82	23.04
"#3"	73.2	"Gaus/Lor"	1	4.28	0.36	531.5	504742.32	1.85
"#4"	10.24	"Gaus/Lor"	1	2.75	0.56	1050	640823.61	2.35
"#5"	5.36	"CzSimple"	-	-	-	59577.88	7524711.96	27.59
"#6"	30.28	"CzSimple"	-	-	-	10288.06	1235722.34	4.53

Pâte B40 – 6 mois – 80°C

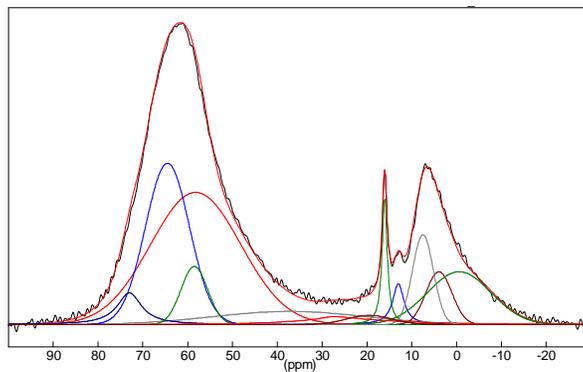
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	64.58	"Gaus/Lor"	1	6.92	0.22	5391.02	8281748.55	32.05
"#2"	59	"CzSimple"	-	-		168458.42	10736061	41.55
"#3"	72	"Gaus/Lor"	1	5.29	0.29	492.45	578262.39	2.24
"#4"	5.41	"CzSimple"	-	-		4.8427E+10	5051197.89	19.55
"#5"	30	"CzSimple"	-	-		8009.6	1193383.43	4.62

Cendres volantes

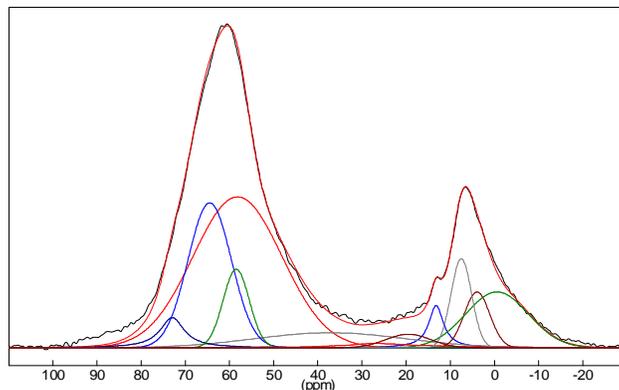
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	58.20	Gaus/Lor	1.00	23.73	0.06	12529.70	65985419.64	63.57
"#2"	37.23	Gaus/Lor	1.00	40.26	0.04	1532.75	13692670.16	13.19
"#3"	3.94	Gaus/Lor	1.00	5.76	0.26	5543.43	7090152.90	6.83
"#4"	-0.59	Gaus/Lor	1.00	16.73	0.09	4590.17	17037472.91	16.41

T1 – 6 mois – 20°C

	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	13.00	Gaus/Lor	0.00	3.00	0.51	1900.00	1836814.70	2.25
"#2"	16.08	Gaus/Lor	0.00	1.32	1.16	17600.00	7556641.93	9.25
"#3"	58.20	Gaus/Lor	1.00	23.73	0.06	5000.00	26331941.73	32.22
"#4"	37.23	Gaus/Lor	1.00	40.26	0.04	500.00	4467209.01	5.47
"#5"	3.94	Gaus/Lor	1.00	6.80	0.22	2000.00	3018242.36	3.69
"#6"	-0.59	Gaus/Lor	1.00	16.73	0.09	2000.00	7425635.85	9.09
"#7"	73.00	Gaus/Lor	0.00	6.60	0.23	1500.00	3117370.50	3.81
"#8"	65.40	Gaus/Lor	1.00	12.20	0.13	6600.00	17869770.22	21.86
"#9"	58.00	Gaus/Lor	1.00	7.00	0.22	1000.00	1553507.10	1.90
"#10"	28.00	CzSimple	-	-	-	6500.00	2853692.76	3.49
"#11"	7.50	Gaus/Lor	1.00	5.50	0.28	3800.00	4638328.34	5.67
"#12"	19.50	Gaus/Lor	1.00	12.00	0.13	400.00	1065262.01	1.30

T1 – 6 mois – 50°C

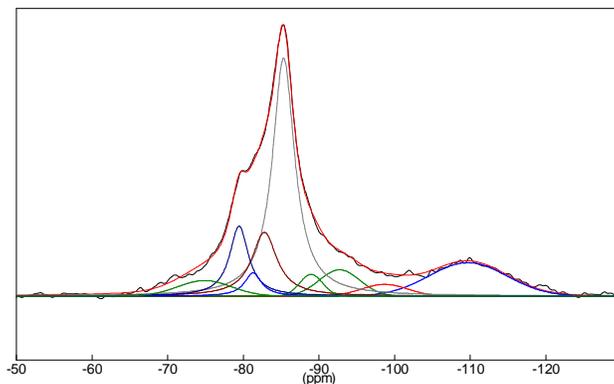
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	13.00	"Gaus/Lor"	0.00	3.00	0.51	1550.00	1497592.50	2.05
"#2"	16.05	"Gaus/Lor"	0.00	1.38	1.11	4750.00	2130870.40	2.92
"#3"	58.20	"Gaus/Lor"	1.00	23.73	0.06	5000.00	26331506.17	36.05
"#4"	37.23	"Gaus/Lor"	1.00	40.26	0.04	500.00	4466718.06	6.12
"#5"	3.94	"Gaus/Lor"	1.00	6.80	0.22	2000.00	3018242.36	4.13
"#6"	-0.59	"Gaus/Lor"	1.00	16.73	0.09	2000.00	7425635.77	10.17
"#7"	73.00	"Gaus/Lor"	0.00	6.60	0.23	1200.00	2466947.45	3.38
"#8"	64.50	"Gaus/Lor"	1.00	11.60	0.13	6000.00	15446299.15	21.15
"#9"	58.50	"Gaus/Lor"	1.00	7.00	0.22	2200.00	3417715.62	4.68
"#10"	28.00	"CzSimple"	-	-	-	4000.00	1754256.34	2.40
"#11"	7.50	"Gaus/Lor"	1.00	5.50	0.28	3400.00	4150083.25	5.68
"#12"	19.50	"Gaus/Lor"	1.00	12.00	0.13	350.00	932104.26	1.28

T1 – 6 mois – 80°C

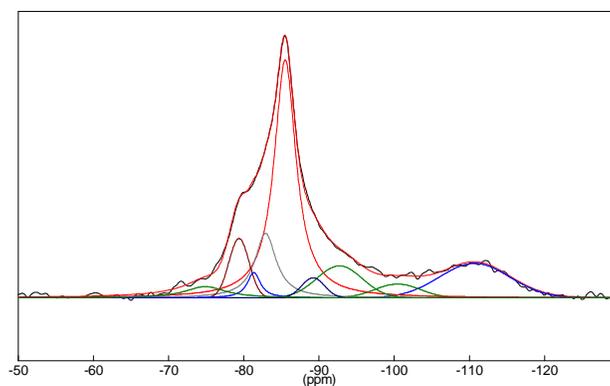
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	13.20	"Gaus/Lor"	0.00	4.00	0.38	1400.00	1794908.17	2.70
"#2"	16.16	"Gaus/Lor"	0.00	1.38	1.11	0.00	0.00	0.00
"#3"	58.20	"Gaus/Lor"	1.00	23.73	0.06	5000.00	26331941.73	39.65
"#4"	37.23	"Gaus/Lor"	1.00	40.26	0.04	500.00	4467209.01	6.73
"#5"	3.94	"Gaus/Lor"	1.00	6.80	0.22	1850.00	2791874.18	4.20
"#6"	-0.59	"Gaus/Lor"	1.00	16.73	0.09	1850.00	6868713.16	10.34
"#7"	73.00	"Gaus/Lor"	0.00	6.60	0.23	1000.00	2078247.00	3.13
"#8"	64.50	"Gaus/Lor"	1.00	11.60	0.13	4800.00	12357039.32	18.61
"#9"	58.50	"Gaus/Lor"	1.00	7.00	0.22	2600.00	4039118.46	6.08
"#10"	28	"CzSimple"	0.00	-		2000.00	878059.31	1.32
"#11"	7.50	"Gaus/Lor"	1.00	5.50	0.28	2950.00	3600807.52	5.42
"#12"	19.50	"Gaus/Lor"	1.00	12.00	0.13	450.60	1200017.65	1.81

Annexe 7 : Spectres ^{29}Si MAS-RMN

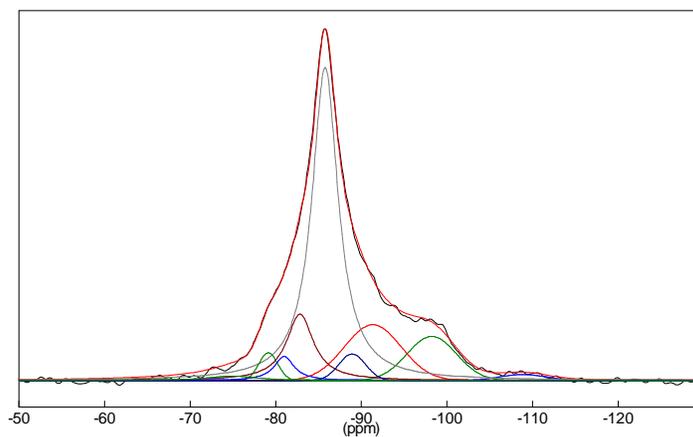
B40 – 6 mois 20°C



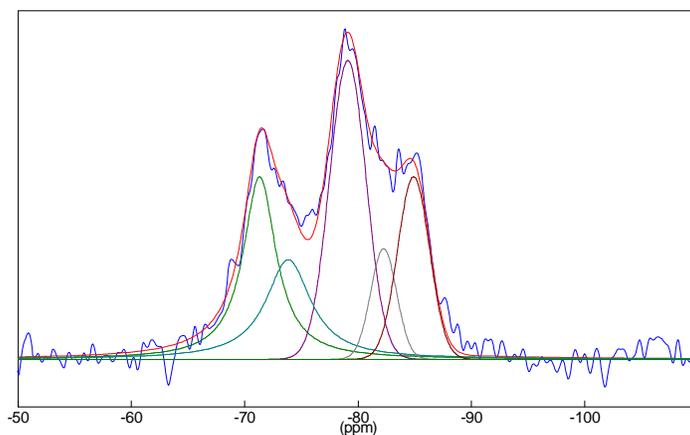
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	-109.71	"Gaus/Lor"	1.00	12.07	0.33	26.75	27320.94	14.28
"#2"	-92.73	"Gaus/Lor"	1.00	6.30	0.64	21.03	11211.42	5.86
"#3"	-98.70	"Gaus/Lor"	1.00	7.15	0.56	9.44	5711.62	2.99
"#4"	-85.34	"Gaus/Lor"	0.00	3.55	1.13	190.00	81816.27	42.76
"#5"	-82.80	"Gaus/Lor"	0.00	4.00	1.00	51.00	24636.83	12.88
"#6"	-88.98	"Gaus/Lor"	1.00	3.58	1.12	17.37	5262.16	2.75
"#7"	-79.45	"Gaus/Lor"	0.00	3.00	1.33	56.00	20440.68	10.68
"#8"	-81.30	"Gaus/Lor"	0.00	2.70	1.48	18.60	6129.75	3.20
"#9"	-74.90	"Gaus/Lor"	1.00	8.37	0.48	12.44	8811.03	4.60

B40 – 6 mois 50°C

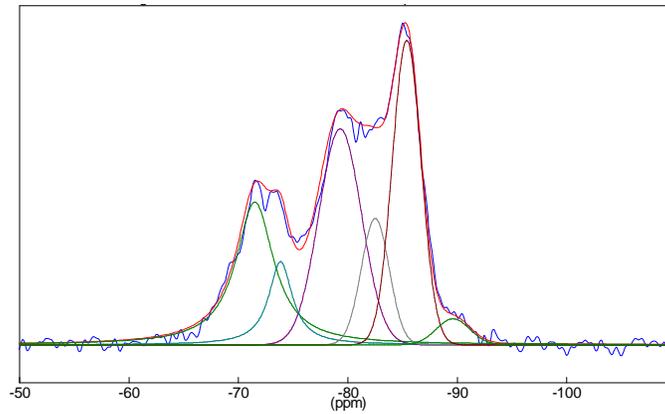
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	-110.71	"Gaus/Lor"	1.00	11.02	0.36	29.08	27117.43	14.32
"#2"	-100.47	"Gaus/Lor"	1.00	7.14	0.56	11.80	7129.53	3.76
"#3"	-85.52	"Gaus/Lor"	0.00	3.50	1.14	200.00	84947.08	44.85
"#4"	-82.91	"Gaus/Lor"	0.00	3.40	1.18	54.36	22435.21	11.85
"#5"	-79.38	"Gaus/Lor"	1.00	3.15	1.27	50.00	13327.88	7.04
"#6"	-92.74	"Gaus/Lor"	1.00	7.15	0.56	27.00	16336.17	8.63
"#7"	-89.23	"Gaus/Lor"	1.00	3.58	1.12	17.00	5150.06	2.72
"#8"	-81.35	"Gaus/Lor"	0.00	2.10	1.91	21.50	5539.19	2.92
"#9"	-74.90	"Gaus/Lor"	0.00	6.57	0.61	9.63	7420.89	3.92

B40 – 6 mois 80°C

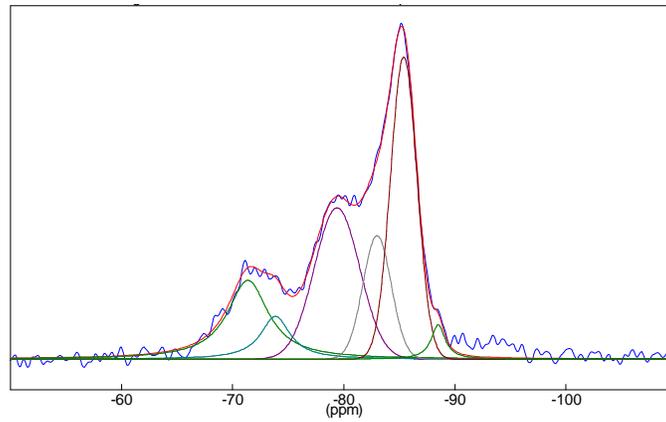
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	-108.91	"Gaus/Lor"	1.00	6.43	0.62	5.05	2747.78	1.26
"#2"	-98.25	"Gaus/Lor"	1.00	6.78	0.59	36.58	20987.16	9.65
"#3"	-91.36	"Gaus/Lor"	1.00	7.80	0.51	46.20	30494.18	14.02
"#4"	-85.79	"Gaus/Lor"	0.00	3.70	1.08	259.00	116106.20	53.38
"#5"	-82.85	"Gaus/Lor"	0.00	3.80	1.05	55.00	25284.07	11.62
"#6"	-79.15	"Gaus/Lor"	1.00	2.60	1.54	23.00	5060.36	2.33
"#7"	-88.95	"Gaus/Lor"	1.00	3.70	1.08	22.00	6888.18	3.17
"#8"	-81.00	"Gaus/Lor"	0.00	2.80	1.43	20.00	6828.88	3.14
"#9"	-74.91	"Gaus/Lor"	0.00	7.37	0.54	3.63	3113.59	1.43

CEM I – 6 mois – 20°C

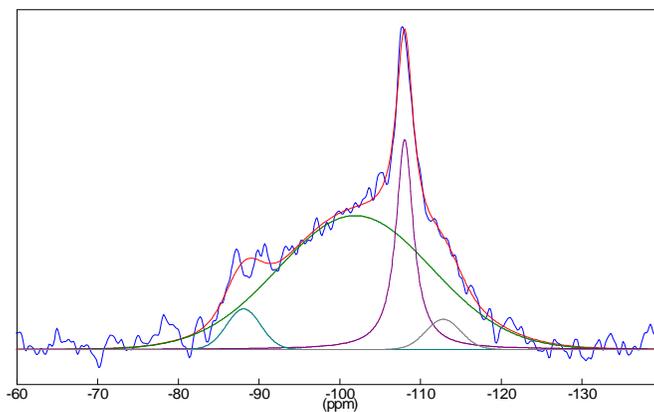
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	-71.32	"Gaus/Lor"	0.00	3.50	1.14	33.00	13839.16	25.07
"#2"	-79.10	"Gaus/Lor"	1.00	3.80	1.05	54.00	17364.29	31.45
"#3"	-73.85	"Gaus/Lor"	0.00	4.80	0.83	18.00	10216.86	18.51
"#4"	-82.26	"Gaus/Lor"	1.00	2.70	1.48	20.00	4569.55	8.28
"#5"	-84.90	"Gaus/Lor"	1.00	3.30	1.21	33.00	9215.26	16.69
"#6"	-89.50	"Gaus/Lor"	1.00	3.00	1.33	0.00	0.00	0.00

CEM I – 6 mois – 50°C

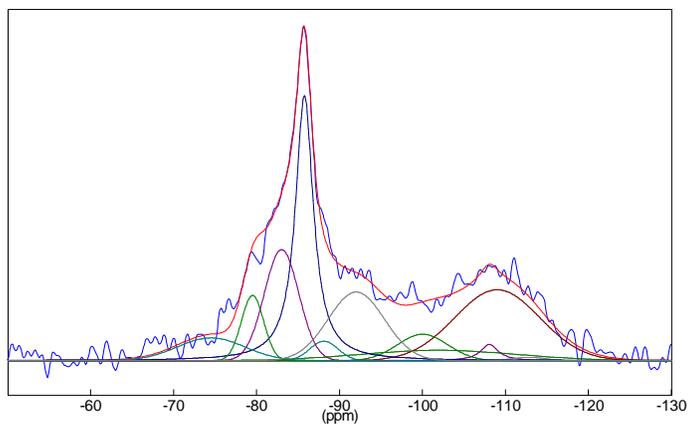
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	-71.50	"Gaus/Lor"	0.00	4.20	0.95	91.00	45419.07	23.65
"#2"	-79.30	"Gaus/Lor"	1.00	4.60	0.87	137.60	53561.90	27.89
"#3"	-73.85	"Gaus/Lor"	0.00	2.60	1.54	53.00	16712.27	8.70
"#4"	-82.50	"Gaus/Lor"	1.00	3.00	1.33	80.50	20436.04	10.64
"#5"	-85.38	"Gaus/Lor"	1.00	3.10	1.29	194.00	50891.25	26.50
"#6"	-89.61	"Gaus/Lor"	1.00	3.60	1.11	16.59	5050.72	2.63

CEM I – 6 mois – 80°C

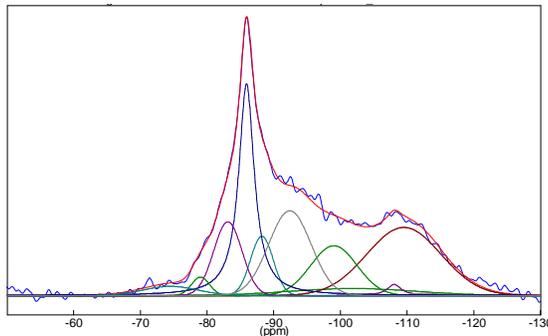
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	-71.38	"Gaus/Lor"	0.00	4.45	0.90	45.95	24212.47	18.16
"#2"	-79.40	"Gaus/Lor"	1.00	4.80	0.83	88.16	35809.02	26.86
"#3"	-73.85	"Gaus/Lor"	0.00	3.20	1.25	25.00	9636.14	7.23
"#4"	-83.00	"Gaus/Lor"	1.00	3.00	1.33	72.00	18278.20	13.71
"#5"	-85.40	"Gaus/Lor"	1.00	2.80	1.43	176.00	41701.37	31.28
"#6"	-88.50	"Gaus/Lor"	0.00	1.50	2.67	20.00	3681.38	2.76

Cendres volantes

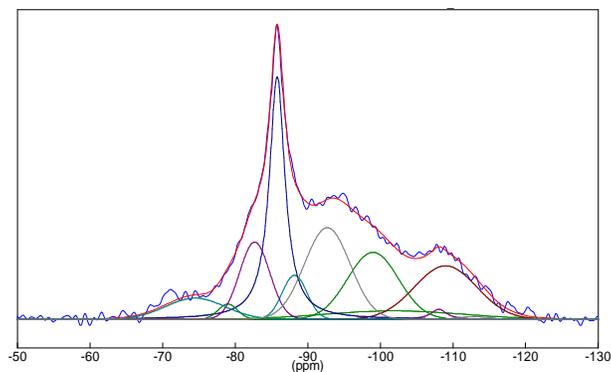
	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	-101.91	"Gaus/Lor"	1.00	22.42	0.18	85.51	162209.98	72.54
"#2"	-108.06	"Gaus/Lor"	0.00	2.58	1.55	134.22	42324.59	18.93
"#3"	-88.10	"Gaus/Lor"	1.00	4.95	0.81	25.87	10830.27	4.84
"#4"	-112.84	"Gaus/Lor"	1.00	5.08	0.79	19.21	8258.46	3.69

T1 – 6 mois – 20°C

	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	-101.91	"Gaus/Lor"	1.00	22.42	0.18	3.20	6060.67	5.92
"#2"	-108.06	"Gaus/Lor"	0.00	2.58	1.55	5.00	1569.66	1.53
"#3"	-88.10	"Gaus/Lor"	1.00	4.00	1.00	6.00	2030.91	1.99
"#4"	-112.84	"Gaus/Lor"	1.00	5.08	0.79	1.00	430.01	0.42
"#5"	-109.00	"Gaus/Lor"	1.00	12.10	0.33	21.70	22218.53	21.72
"#6"	-100.00	"Gaus/Lor"	1.00	7.15	0.56	8.10	4900.84	4.79
"#7"	-85.75	"Gaus/Lor"	0.00	2.60	1.54	81.00	25748.17	25.17
"#8"	-79.50	"Gaus/Lor"	1.00	3.16	1.27	20.00	5348.07	5.23
"#9"	-83.00	"Gaus/Lor"	1.00	4.90	0.82	34.00	14097.91	13.78
"#10"	-74.50	"Gaus/Lor"	1.00	9.60	0.42	7.00	5686.55	5.56
"#11"	-92.00	"Gaus/Lor"	1.00	8.00	0.50	21.00	14216.38	13.90

T1 – 6 mois – 50°C

	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	-101.91	"Gaus/Lor"	1.00	22.42	0.18	3.80	7197.05	4.17
"#2"	-108.06	"Gaus/Lor"	0.00	2.58	1.55	6.00	1883.59	1.09
"#3"	-88.20	"Gaus/Lor"	1.00	4.00	1.00	32.20	10899.22	6.32
"#4"	-112.84	"Gaus/Lor"	1.00	5.08	0.79	1.20	516.01	0.30
"#5"	-109.50	"Gaus/Lor"	1.00	13.10	0.31	37.00	41011.28	23.79
"#6"	-99.00	"Gaus/Lor"	1.00	8.20	0.49	27.00	18735.16	10.87
"#7"	-85.90	"Gaus/Lor"	0.00	2.80	1.43	115.00	39304.13	22.80
"#8"	-79.00	"Gaus/Lor"	1.00	3.16	1.27	10.00	2674.03	1.55
"#9"	-83.10	"Gaus/Lor"	1.00	5.00	0.80	40.00	16924.26	9.82
"#10"	-74.50	"Gaus/Lor"	1.00	9.60	0.42	5.00	4061.82	2.36
"#11"	-92.40	"Gaus/Lor"	1.00	7.50	0.53	46.00	29194.35	16.93

T1 – 6 mois – 80°C

	Position (ppm)	Modèle de pic	G/L	Largeur à mi-hauteur (ppm)	T2 (ms)	amplitude	intensité	%
"#1"	-101.91	"Gaus/Lor"	1.00	22.42	0.18	10.00	18939.61	5.09
"#2"	-108.06	"Gaus/Lor"	0.00	2.58	1.55	12.00	3767.19	1.01
"#3"	-88.20	"Gaus/Lor"	1.00	4.00	1.00	52.00	17601.23	4.73
"#4"	-112.84	"Gaus/Lor"	1.00	5.08	0.79	3.20	1376.04	0.37
"#5"	-109.00	"Gaus/Lor"	1.00	10.10	0.40	63.00	53844.50	14.47
"#6"	-99.00	"Gaus/Lor"	1.00	8.25	0.49	79.00	55151.93	14.82
"#7"	-85.80	"Gaus/Lor"	0.00	2.60	1.54	286.00	90913.82	24.43
"#8"	-79.00	"Gaus/Lor"	1.00	3.16	1.27	18.00	4813.26	1.29
"#9"	-82.70	"Gaus/Lor"	1.00	4.90	0.82	91.00	37732.64	10.14
"#10"	-74.50	"Gaus/Lor"	1.00	9.60	0.42	25.00	20309.11	5.46
"#11"	-92.70	"Gaus/Lor"	1.00	7.40	0.54	108.00	67629.34	18.18

Annexe 8 : Adsorption d'alcalins et du calcium sur la silice résiduelle

Les essais ont été réalisés en respectant l'ordre de grandeur du pH et de la concentration en calcium des systèmes modèles. Pour le pH, il est néanmoins nécessaire de rester en dessous de 10 afin de ne pas précipiter de C-S-H (l'absence de formation de C-S-H a été vérifiée par DRX) et de bien étudier la capacité propre de fixation des alcalins par la silice. Il faut néanmoins être à pH suffisamment basique pour que la charge de surface de la silice s'approche le plus possible de celle dans les systèmes modèles où le pH est légèrement supérieur à 10. Un pH de 9,5 est donc le meilleur compromis. Sept échantillons ont été préparés par l'ajout de 2 g de silice Aérosil et 0,11 g de CaO dans 100 g d'eau ultra pure. Les essais ont été effectués sur le potassium car nous avons montré que le sodium n'était que peu retenu par les systèmes modèles. Différentes quantités de KNO₃ ont été ajoutées dans les suspensions pour faire varier la concentration initiale en potassium (*Tableau A - 11*). La mesure du pH de la suspension et la caractérisation de la phase liquide par ICP ont été faites après atteinte de l'équilibre. *Tableau A - 11* et *Figure A - 3* montrent que, dans ces conditions, la silice ne joue pas un rôle important sur la fixation des alcalins. Les concentrations de potassium dans le solide restent inférieures d'un facteur 10 à 100 à celles mesurées par les systèmes modèles. La même expérience a été réalisée sur la fumée de silice utilisée pour formuler les systèmes réels. Là encore, aucune rétention de potassium n'a été observée.

Echantillon N°	K initial mmol/l	pH	Ca mmol/l	Si mmol/l	K finale mmol/l	K retenu (mmol/g silice)	K relâché (%)
0	0	9,5	1,64	5,11	0	0	-
1	2,12	9,6	1,78	5,27	2,05	0,00	97
2	3,79	9,6	1,82	5,10	3,58	0,01	95
3	5,66	9,6	1,91	5,12	5,03	0,03	89
4	7,98	9,6	1,87	4,80	6,76	0,06	85
5	9,62	9,6	2,13	4,98	8,80	0,04	91
6	11,40	9,6	2,18	4,98	10,66	0,04	94

Tableau A - 11 : Essais de rétention du potassium sur la silice seule

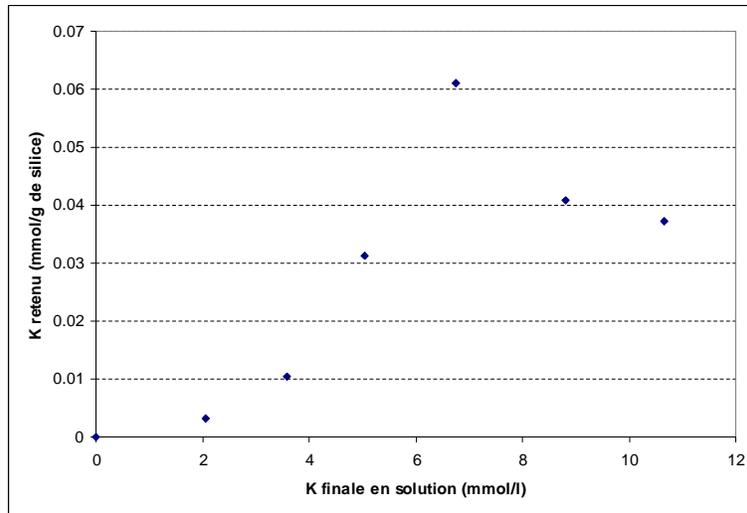


Figure A - 3 : Essais de rétention du potassium sur la silice seule

Calcul de la quantité de calcium adsorbé sur la silice résiduelle :

L'analyse de la silice seule nous a permis de déterminer la quantité de Ca adsorbé. 0,11 g de CaO ont été ajoutés à une suspension de 2,00 g de silice dans 100,00 g d'eau contenant au préalable 2 mmol/L de potassium. A l'équilibre, la concentration de potassium dans la solution est de 2 mmol/L, le pH est de 9,6 et la concentration en calcium est de 1,78 mmol/L. La quantité de calcium adsorbé en mmol/mmol de SiO₂ est :

$$Ca_{ads} = (0,11 \times 10^3 / 56 - 1,78 \times 100 \times 10^{-3}) / (2,00 \times 10^3 / 60) = 0,0536 \text{ mmol/mmol SiO}_2$$