



Stabilité et durabilité des hydrates du système clinker sulfoalumineux-gypse

Tiffany Desbois

► To cite this version:

Tiffany Desbois. Stabilité et durabilité des hydrates du système clinker sulfoalumineux-gypse. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Ecole des Ponts ParisTech, 2009. Français. NNT : . pastel-00512113

HAL Id: pastel-00512113

<https://pastel.hal.science/pastel-00512113>

Submitted on 27 Aug 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



École des Ponts
ParisTech

THÈSE
présentée pour l'obtention du diplôme de
DOCTEUR
DE
L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES

Spécialité : *Structures et Matériaux*

présentée par

Tiffany DESBOIS

Sujet de la thèse :

Stabilité et durabilité des hydrates
du système clinker sulfoalumineux - gypse

Soutenue le 26 novembre 2009

devant le jury composé de :

Gilles Escadeillas	Rapporteur
Arezki Tagnit-Hamou	Rapporteur
Amina Alaoui	Examineur
Jean-Louis Gallias	Examineur
Claude Haehnel	Examineur
Ahmed Loukili	Examineur
Alexandre Pavoine	Conseiller scientifique
Robert Le Roy	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je souhaite remercier Robert Le Roy qui a accepté de diriger mon travail ainsi qu’Alexandre Pavoine qui m’a encadrée pendant ces 3 années. Je leur sais gré pour leur disponibilité, leurs précieux conseils et les idées qui ont découlées des fructueuses discussions que nous avons eues.

Je tiens particulièrement à remercier les membres de mon jury de thèse. Tout d’abord, Ahmed Loukili qui a accepté de participer à ce jury et qui l’a présidé. Ensuite, mes remerciements vont aussi à mes deux rapporteurs, Arezki Tagnit-Hamou et Gilles Escadeillas, pour le temps qu’ils ont consacré à l’examen de mon travail ainsi que pour leurs remarques. Je suis reconnaissante à Jean-Louis Gallias d’avoir examiné cette thèse et de l’intérêt qu’il lui a porté. Enfin, j’exprime ma gratitude à Claude Haehnel qui m’a accueillie au sein du CTG et a examiné cette thèse ainsi qu’à Amina Alaoui qui a permis à cette thèse de voir le jour et a accepté de l’examiner.

Cette thèse CIFRE s’est en parti déroulée à l’entreprise CTG. Je remercie donc Bruno Le Rolland et André Roux qui l’ont suivie et se sont montrés réactifs pendant toute sa durée, ainsi qu’Anne-Marie Lebrun pour son aide dans mes démarches administratives et plus généralement l’ensemble du laboratoire APS pour son accueil.

Je tiens à remercier Adélaïde Feraille, Loïc Divet et Karam Sab. Adélaïde pour m’avoir encadrée dans les premiers temps de ma thèse, m’avoir fait confiance et s’être montrée disponible ; également d’avoir continué par la suite à me soutenir. Loïc pour, en plus de m’avoir accueillie au sein du laboratoire PCM, avoir suivi cette thèse et avoir contribué à son bon déroulement. Et enfin Karam, pour m’avoir permis de réaliser ma thèse dans de bonnes conditions et m’avoir accueillie au sein de l’équipe Structures de l’UMR Navier.

De nombreuses personnes extérieures à l’encadrement ont contribué aux résultats de cette thèse, réalisant des études dans leurs laboratoires. Je les remercie pour le temps qu’elles y ont consacré ainsi que pour leur disponibilité aussi bien pour les essais que pour mes questions. Je vais essayer de toutes les citer ici : Pierre Florian du CEMTHI-CNRS d’Orléans, Catherine Mallet du LREP du Bourget, Sabine Caré de l’UMR Navier, Gérard Platret du LCPC avec l’aide de Béatrice Duchesne et d’Arnaud Plantet, Claude Boulay et

Thierry Chaussadent du LCPC et Maurizio Marchi du CTG Bergame. Je remercie aussi les techniciens des équipes Structures et Dynamique de l'UMR Navier, ceux des divisions PCM et BCC du LCPC, ceux du LREP du Bourget et ceux du CTG qui ont participé de près ou de loin à cette thèse.

Mon travail n'aurait pu être mené sans l'aide de Christophe Bernard, de Bruno Giordano, de Florent Lespinasse et de Charlène Castella. Je tiens ici à leur exprimer ma gratitude pour leur aide ainsi que pour la bonne humeur durant les essais.

Je ne saurais terminer sans remercier tous les doctorants et post-doctorants des différents laboratoires pour la bonne ambiance de travail et aussi pour leur soutien. Merci à Ali, Sylvain, Duc, Hong Hai, Philippe, Guillaume, Fabio, Sahar et également Corinne, Mohammad, Malika, Cyril, Laurent, Lina et Arthur pour leur soutien pendant les moments difficiles et l'aide scientifique que certains m'ont apportée. Merci également aux permanents du "LAMP" et de PCM.

Enfin, un grand merci à mes parents, mon frère et ma soeur ainsi qu'aux autres membres de ma famille qui m'ont soutenue pendant ces trois ans, lorsque je doutais. Merci à mes amis, dont Mannaïg et Pauline (merci les filles!), qui m'ont encouragée et permis de tenir jusqu'au bout et de me changer les idées.

RÉSUMÉ

Cette thèse s'inscrit dans un projet de recherche de solutions de bétons à impacts environnementaux réduits. Nous focalisons la présente étude sur le clinker sulfoalumineux en mélange avec du gypse. Son bilan environnemental est plus favorable que celui des clinkers Portland (plus faibles émissions de CO_2 et consommation d'énergie, lors de la production).

Nous présentons dans ce manuscrit une étude expérimentale du comportement physico-chimique des liants obtenus par mélange de clinker sulfoalumineux et de gypse, et décrivons les propriétés constructives de ces derniers. L'hydratation du clinker sulfoalumineux étant responsable de la formation d'ettringite, nous vérifions la stabilité en milieu humide de telles compositions.

Dans un premier temps, nous avons identifié les proportions de gypse pour lesquelles le liant est stable en présence d'eau, *i.e.* sans apparition de fissures à l'échelle macroscopique. Ce domaine de stabilité est influencé favorablement par la maturité du matériau au moment du contact avec l'eau. Nous avons par ailleurs utilisé des plans d'expériences factoriels afin d'étudier l'influence de la teneur en alcalins ainsi que celle de la température : les résultats révèlent un bon comportement du matériau peu sensible à ces facteurs, dans un large domaine d'emploi. La caractérisation physique de mortiers et de bétons est complétée par une étude de l'hydratation de ces liants : le suivi du processus d'hydratation a montré que la fissuration des éprouvettes instables n'a pas pour origine la formation supplémentaire d'hydrates. Pour finir, nous présentons une étude de la rhéologie et de la résistance en compression ainsi qu'une évaluation du risque de corrosion qui permettent d'identifier des domaines d'emploi pour ce liant.

Mots clés : Clinker sulfoalumineux, gypse, ettringite, gibbsite, retrait, expansion, fissuration, hydratation, alcalins, propriétés constructives.

ABSTRACT

This thesis is part of a project aiming at the determination of a low environmental impact concrete. We focus on mixes of sulfoaluminate clinker and gypsum : this type of mixture enables to minimize not only CO_2 emissions but also energy wastes during the production process (compared to Portland clinker productions).

We present in this manuscript the experimental study that was performed in order to determine the physicochemical behaviour of the binder obtained by mixing sulfoaluminate clinker and gypsum and the constructive properties of such mixtures; one of the main hydration product of sulfoaluminate clinker being ettringite, we also study the stability of such mixtures toward humid medium.

We first identify the compositions (gypsum percentage) of the binder that lead to stable concretes *i.e.* that produce concrete samples that do not show any macroscopic cracks after being immersed in water; we also show that the stability domain is positively influenced by the maturity reached by the material when the samples are immersed in water. We used a complete set of designed experiments in order to study the influence of the alkalis percentage and temperature : results show that the compositions have a good behaviour toward those variables, not very sensitive to these parameters. We furthermore study the hydration phenomenon of the binders and show that damage of the instable samples is not due to the formation of new hydrates. We finally present a complete study of the rheology and compression resistance of concrete samples plus an evaluation of the corrosion risks. The present work enables the identification of the use domain for that binder.

Keywords : Sulfoaluminate clinker, gypsum, ettringite, gibbsite, shrinkage, expansion, cracks, hydration, alkalis, constructive properties.

Table des matières

Introduction générale	21
1 Bibliographie	25
1.1 L'éco-conception	28
1.1.1 Généralités	28
1.1.2 Le ciment Portland dans l'éco-conception	29
1.1.3 Réduire l'impact environnemental des matériaux cimentaires	32
1.1.4 Durabilité des bétons	35
1.2 Le ciment sulfoalumineux	37
1.2.1 Historique	37
1.2.2 Constituants du ciment sulfoalumineux	39
1.2.3 Bilan environnemental du ciment sulfoalumineux. Comparaison avec un ciment Portland	44
1.3 L'hydratation du ciment sulfoalumineux	45
1.3.1 Généralités sur l'hydratation d'un liant hydraulique	45
1.3.2 Réactions d'hydratation des principales phases du clinker sulfoalumineux	46
1.3.3 Les hydrates principaux	48
1.3.4 Hydratation du mélange clinker sulfoalumineux - gypse	54
1.3.5 Effet de la température sur l'hydratation	57
1.3.6 Conclusion	60
1.4 Propriétés et applications du ciment sulfoalumineux	60
1.4.1 Variations volumiques d'un ciment sulfoalumineux	60
1.4.2 Propriétés mécaniques des matériaux à base de clinker sulfoalumineux	64
1.4.3 Durabilité	66
1.4.4 Applications étudiées	68
1.5 Conclusion	71
2 Matériaux et techniques expérimentales	73
2.1 Matériaux	75
2.1.1 Clinkers sulfoalumineux	75
2.1.2 Gypse	82
2.1.3 Matériaux granulaires	83
2.2 Formulation des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons	83
2.2.1 Rapport eau sur liant. Domaine d'étude et notations	83
2.2.2 Formulation du liant par mélange de clinker et de gypse. Domaine d'étude et notations	84
2.2.3 Formulation et méthode de malaxage des pâtes de ciment	85

2.2.4	Formulation et méthode de malaxage des mortiers	85
2.2.5	Formulation et méthode de malaxage des bétons	85
2.3	Techniques expérimentales	86
2.3.1	Résistance à la compression des mortiers et des bétons	87
2.3.2	Déformations longitudinales des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons	90
2.3.3	Caractérisation rhéologique des matériaux	91
2.3.4	Caractérisation de la cinétique de durcissement	92
2.3.5	Caractérisation de la microstructure par la méthode de gammaden- simétrie	93
2.3.6	Détermination de la porosité accessible à l'eau	95
2.3.7	Caractérisation chimique des matériaux	95
2.3.8	Examens microscopiques au microscope électronique à balayage . . .	99
2.4	Récapitulatif des formules étudiées	100
3	Domaine de stabilité dimensionnelle	105
3.1	Contexte et enjeux	107
3.2	Étude exploratoire	107
3.3	Influence de la formulation et des conditions de traitement sur la stabilité .	110
3.3.1	Rapport <i>eau/liant</i>	110
3.3.2	Rapport <i>n</i>	111
3.3.3	Maturité du matériau et stabilité	124
3.3.4	Conclusion	126
3.4	Influence sur la stabilité de la température et des alcalins	126
3.4.1	Mise en place du plan d'expériences	127
3.4.2	Étude des réponses	130
3.4.3	Discussion	144
3.5	Conclusion sur le domaine de stabilité	145
4	Processus d'hydratation du clinker sulfoalumineux	147
4.1	Suivis des réactions d'hydratation	149
4.1.1	Suivi de la réaction d'hydratation de la yeelimite	150
4.1.2	Suivi de la réaction d'hydratation de la bélite	171
4.1.3	Degré d'hydratation des pâtes de ciment	172
4.1.4	Détermination de la saturation en eau des pâtes au moment de la fissuration	174
4.1.5	Conclusion et proposition de mécanisme de gonflement	177
4.2	Confirmation des mécanismes d'hydratation à l'origine de l'expansion . . .	178
4.2.1	Au jeune âge	180
4.2.2	Après 230 jours en condition scellée	184
4.3	Conclusions sur l'hydratation et les mécanismes d'hydratation à l'origine du gonflement	192
5	Propriétés constructives du clinker sulfoalumineux	195
5.1	Comportement rhéologique en fonction de la formulation	197
5.1.1	Influence des rapports <i>eau/liant</i> et <i>n</i> sur la rhéologie	198
5.1.2	Influence du rapport <i>n</i> et de la quantité d'alcalins sur la rhéologie . .	201
5.1.3	Conclusion	203
5.2	Transition fluide - solide	204
5.3	Résistances en compression	206

5.3.1	Influence du rapport n sur la résistance en compression	206
5.3.2	Influence couplée du rapport n et du taux d'alcalins sur la résistance en compression	210
5.3.3	Influence couplée du rapport n , du taux d'alcalins et de la tempéra- ture sur la résistance en compression	211
5.3.4	Conclusion	213
5.4	Comportement de ces matériaux en conditions ambiantes	213
5.5	Comportement des aciers dans ces matériaux, vis-à-vis de la corrosion . . .	214
5.5.1	Démarche expérimentale	215
5.5.2	Essais de corrosion	217
5.5.3	Conclusion sur la corrosion	219
5.6	Conclusion	219
Conclusion et perspectives		221
Bibliographie		223

Table des figures

1.1	Bassins producteurs de gypse en France [57]	42
1.2	Courbe calorimétrique de l'hydratation du ciment [54]	46
1.3	Structure du cristal d'ettringite [95] : (a) Une partie de la colonne, dans l'axe de projection (1120). Les symboles A et B représentent l'atome O d'une molécule H_2O et les cercles avec O représentent les atomes O des groupes OH . Les atomes Al et Ca sont indiqués par des cercles noirs de petite taille et de plus grande taille. (b) Projection selon le plan ab . Les polygones et les triangles représentent respectivement les colonnes et les chaînes.	49
1.4	Courbes d'analyses thermiques de la gibbsite [129]	53
1.5	Hydratation d'un grain typique de clinker CSA (a) quand l'hydratation commence, (b) à la fin de la première période d'hydratation [131]	55
1.6	Schéma du processus d'hydratation du ciment CSA à 25°C [131]	56
1.7	Évolution de la chaleur d'hydratation dans les 24 premières heures pour une pâte de ciment composée de 83% de clinker LG et 17% de gypse, avec un rapport e/c de 0,44 conservée à 25°C [131]	57
1.8	Courbes d'analyses thermiques différentielles réalisées sur des échantillons de $C_4A_3\bar{S}$ hydratés [103]	58
1.9	Évolution de l'intensité des raies principales de yeelimite, de gypse, d'ettringite et de monosulfoaluminate, obtenue par diffractométrie des rayons X, à 25°C en haut à gauche, à 55°C en haut à droite et à 85°C en bas [131]	59
1.10	Distribution des tailles de pores cumulés pour des pâtes (e/c de 0,44) avec des cures de 24 heures à 25, 55 et 85°C. Le degré d'hydratation (%) a été estimé par Zhang et Glasser et indiqué le long des courbes [131]	60
1.11	Schéma représentant le procédé d'expansion [103]	64
1.12	Développement de la résistance en compression de béton SAC (ciment sulfoalumineux) et FAC (ciment ferroalumineux) à 20°C en pourcentage de la résistance à 28 jours. Les données sur les bétons à base de clinker d'aluminate de calcium et à base de clinker Portland sont indiquées pour comparaison [107]	66
1.13	Évolution des résistances en compression des matériaux sulfoalumineux contenant différents ajouts, avec (a) en conditions appelées DRY et (b) en conditions appelées WET [115]	69
1.14	Variations dimensionnelles des matériaux sulfoalumineux contenant les différents ajouts [115]	70
2.1	Diagramme de diffractométrie des rayons X obtenu pour le résidu insoluble	78
2.2	Diagramme de diffractométrie des rayons X obtenu pour le CSA1	80
2.3	Diagramme de diffractométrie des rayons X obtenu pour le CSA2	81
2.4	Diagramme du gypse obtenu par diffractométrie des rayons X	82

2.5	Squelette granulaire des bétons	86
2.6	Montage de l'essai de compression du béton	88
2.7	Principe du bâti de résistance en flexion [9]	89
2.8	Principe du bâti de résistance en compression [9]	89
2.9	Disposition des plots et extensomètre	90
2.10	Schéma de la méthode de détermination de l'affaissement au mini-cône	91
2.11	Dispositif de mesure au cône de Marsh	92
2.12	Courbe de détermination de la viscosité (pour un ajustage de 10mm)	92
2.13	Valise BTPULS comportant 3 voies émetteurs/récepteurs. Un cylindre $\phi 11cm \times h 22cm$ est couplé à la voie 1 [117]	93
2.14	Schéma d'une éprouvette avec circuit de refroidissement [117]	93
2.15	Appareillage de la gammadensimétrie	94
2.16	Essai de gammadensimétrie sur des éprouvettes de pâtes de ciment de dimension $4 \times 4 \times 16cm^3$ entre le haut de l'éprouvette (80mm) et le milieu de l'éprouvette (0mm)	95
2.17	Principe de la loi de Bragg	97
2.18	Retour de l'aimantation à son état d'équilibre	98
2.19	Poire de diffusion des électrons incidents	99
3.1	Expansion longitudinale des bétons au cours du temps - Début des mesures à 25 heures - B485-54 et B485-75 ne sont pas présentés car ils ont fissuré avant la seconde mesure. Les écart-types obtenus pour ces mesures sont compris entre $33\mu m/m$ et $62\mu m/m$ selon la formulation	108
3.2	Représentation graphique la courbe en "S" [38]	109
3.3	Photo du mortier M485-76 à l'âge de 7 jours, de dimension $7 \times 7 \times 28cm^3$ démoulé à 24 heures puis immergé	111
3.4	Suivi des déformations longitudinales de mortiers conservés en condition scellée (moyenne sur 3 éprouvettes avec représentation du double écart-type pour chaque formule). Début des mesures à 24 heures.	112
3.5	Suivi des déformations longitudinales de pâtes de ciment (moyenne sur 3 éprouvettes et représentation pour chaque formule du double écart-type), démoulées à 4 heures, conservées en condition scellée	113
3.6	Suivi des déformations longitudinales des matériaux, conservés en condition scellée, en fonction du rapport n	114
3.7	Retraits endogènes mesurés à partir de 24 heures sur mortiers en fonction des CLC calculées	117
3.8	Évolution de la CLC et des déformations endogènes volumiques en fonction du temps (CEMI e/l=0,35, ciment fin) [33]	118
3.9	Exemple de fissuration à l'échéance de 3 jours sur le mortier $4 \times 4 \times 16cm^3$ M445-60	119
3.10	Propagation de fissures sur le mortier M445-60 entre 7 et 13 jours, de dimension $4 \times 4 \times 16cm^3$ démoulé à 24 heures puis conservé en environnement humide.	120
3.11	Suivi des déformations longitudinales de mortiers immergés à 24 heures (moyenne sur 3 éprouvettes de dimension $4 \times 4 \times 16cm^3$, représentation du double écart-type moyen pour chaque formulation)	121
3.12	Évolution de la masse des mortiers immergés à 24 heures (moyenne sur 3 éprouvettes de dimension $4 \times 4 \times 16cm^3$ et représentation du double écart-type moyen pour chaque formulation)	122

3.13	Gonflement moyen de pâtes de ciment, démoulées à 4 heures et immergées (moyenne sur 3 éprouvettes de dimension $4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$, avec k le double écart-type moyen)	122
3.14	Variation massique des pâtes de ciment démoulées à 4 heures et immergées (moyenne sur 3 éprouvettes de dimension $4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$). L'écart-type moyen de ces mesures est de 0,04%	123
3.15	Domaines de stabilité déterminés suite aux résultats obtenus sur mortiers (M) et sur pâtes de ciment (P)	124
3.16	Suivi des déformations longitudinales des mortiers démoulés à 24 heures, conservés en condition scellée puis immergés à 240 jours pour M200-60, M366-60 et M445-60 et 470 jours pour M519-60 et M587-60. Les doubles écart-types moyens ont été indiqués pour chaque formulation	125
3.17	Viscosité des pâtes de ciment dont les formulations correspondent à celles du plan d'expériences factoriel. La viscosité a été calculée à partir du temps d'écoulement au cône de Marsh [111] (temps en min).	129
3.18	Formules réalisées dans le plan d'expériences et comportement vis-à-vis de la fissuration lors de l'immersion des mortiers, en fonction de la température, du taux d'alcalins ajouté et du rapport n	130
3.19	Suivi des déformations longitudinales d'éprouvettes de mortier immergées, démoulées après 48 heures de traitement thermique	131
3.20	Variation massique moyenne des mortiers immergés, démoulés après 48 heures de traitement thermique	132
3.21	Variation dimensionnelle des éprouvettes scellées, démoulées après 48 heures de traitement thermique	133
3.22	Expansion des mortiers immergés, démoulés après 48 heures de traitement thermique	134
3.23	Importance des facteurs et de leurs interactions sur l'expansion à 10 jours (à gauche) et à 100 jours (à droite)	137
3.24	Retrait endogène des mortiers démoulés après 48 heures de traitement thermique	140
3.25	Expansion des mortiers immergés instables, démoulés après 48 heures de traitement thermique. Les cercles noirs correspondent aux moments où les mortiers ont fissurés	142
3.26	Variation massique des mortiers instables, démoulés après 48 heures de traitement thermique	143
3.27	Variation longitudinale des mortiers en fonction de leur prise de masse	143
3.28	Variation dimensionnelle des mortiers instables conservés en condition scellée après le démoulage suivant les 48 heures de traitement thermique	144
4.1	Évolution des intensités des raies principales de la yeelite, du gypse et de l'ettringite obtenues par diffractométrie des rayons X sur des pâtes de ciment conservées en condition scellée, à gauche pour l'étude de Zhang et Glasser [131] et à droite pour l'étude de Bernardo <i>et al.</i> [31]	150
4.2	Avancement de la consommation de la yeelite au cours du temps, lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)	151
4.3	Avancement de la consommation de l'anhydrite au cours du temps, lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)	152

4.4	Avancement de la consommation du gypse au cours du temps, lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)	154
4.5	Évolution de la formation d'ettringite au cours du temps (en % de la masse de la pâte), lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)	156
4.6	Diagramme d'analyse thermique de la pâte P200-60 à 1 jour, conservée en environnement humide après son démoulage à 4 heures	157
4.7	Évolution des pertes d'eau liée de la gibbsite au cours du temps, lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)	158
4.8	Courbes d'analyses thermiques de la pâte P445-60 à l'âge de 4h obtenues avec une montée en température de 2°C/min en haut et 10°C/min en bas	160
4.9	Observations au MEB	162
4.10	Observations au MEB	163
4.11	Observations au MEB	164
4.12	Observations au MEB	165
4.13	Représentation en trois dimensions du système $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ à 25°C réalisée par Damidot et Glasser [51]	166
4.14	Diagramme simplifié du système $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ à 25°C réalisé par Divet [53]	167
4.15	Remplissage des pores des pâtes P200-60 (à gauche) et P445-60 (à droite) conservées en condition scellée (même grossissement) à l'âge de 1 jour	167
4.16	Spectres des phases pures susceptibles de composer les pâtes de ciment, ainsi que le spectre obtenu pour le clinker CSA2	169
4.17	Spectres des pâtes de ciment P151-60, P200-60 et P445-60 obtenus par résonance magnétique nucléaire de l'aluminium ^{27}Al à 1 jour. Les spectres du haut ne montrent pas de simulation (typiquement en rouge) alors qu'elle est représentée sur les deux spectres du bas.	170
4.18	Évolution de la quantité de bélite dans les pâtes de ciment au cours du temps (en % de la pâte de ciment), lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)	171
4.19	Degré d'avancement de l'hydratation des pâtes de ciment d'après la méthode d'analyse d'images	173
4.20	Densité entre le haut de l'éprouvette et le milieu de celle-ci pour les différentes pâtes de ciment aux différentes échéances de mesure	176
4.21	Évolution de l'expansion des mortiers M200-60 et M445-60 immergés, au cours du temps	179
4.22	Variation dimensionnelle des mortiers M200-60, M366-60 et M445-60 conservés pendant 230 jours en condition scellée puis immergés	180
4.23	Vacuoles à 3 jours remplies d'ettringite, à gauche pour M200-60 et à droite pour M445-60	181
4.24	Mortiers à 14 jours, à gauche pour M200-60 et à droite pour M445-60 avec des inclusions de gypse entourées	181
4.25	Diagramme d'analyses thermiques du mortier M200-60 à 1 jour	182
4.26	Pertes de l'eau liée de la gibbsite dans les mortiers rapportée à la masse de l'échantillon	183
4.27	Évolution des pertes d'eau obtenues par analyses thermiques : à gauche, la perte d'eau du premier pic (situé vers 150°C) correspondant à l'eau liée de l'ettringite et du gypse et à droite, la perte d'eau liée à la gibbsite (vers 270°C)	186

4.28	Évolution de la porosité des mortiers au cours du temps	187
4.29	Pâtes de ciment des mortiers présentant des phases anhydres (phases de couleur claire), de l'ettringite (phase de couleur grise) et la phase non visible auparavant (phase de couleur noire)	188
4.30	Diagrammes d'analyses thermiques des mortiers M366-60 et M445-60 à l'échéance de 258 jours	189
4.31	Diagrammes de diffractométrie des rayons X du mortier M445-60 aux échéances de 233 (trait continu) et de 258 jours (trait pointillé), entre 6 et 25Å	190
4.32	Comparaison des diagrammes de résonance magnétique nucléaire de M445-60 après 230 jours en condition scellée puis immergé pendant 28 jours et de ce même mortier uniquement immergé	191
5.1	Affaissement normalisé des mortiers Portland (mesure au cône d'Abrams) et des mortiers CSA (mesure au mini-cône), en fonction du rapport e/l . . .	200
5.2	Viscosités des pâtes de ciment de rapport $e/l=0,70$, calculées à partir du temps d'écoulement au cône de Marsh ([111])	202
5.3	Affaissement moyen des mortiers au temps 0 en fonction du rapport n et de la quantité d'alcalins ajoutés, rapport $e/l=0,70$	203
5.4	Détermination de la transition entre l'état liquide et l'état solide des mortiers, d'après les mesures de la vitesse de la propagation des ondes ultrasonores et de la température interne	205
5.5	Résistances en compression des mortiers entre 1 et 28 jours, pour un rapport e/l de 0,60	207
5.6	Résistances en compression des mortiers en fonction du rapport n , pour un rapport e/l de 0,60	208
5.7	Résistances en compression de chaque éprouvette de béton entre 1 et 180 jours	209
5.8	Résistances en compression des mortiers entre 1 et 180 jours, démoulés à 48h, avec un rapport e/l de 0,70	210
5.9	Résistances en compression des mortiers à 28 et 180 jours, démoulées à 48 heures après un traitement thermique	211
5.10	Importance des facteurs et de leurs interactions sur la résistance en compression à 28 jours (à gauche) et à 180 jours (à droite)	212
5.11	Déformations des mortiers conservés en conditions ambiantes	214
5.12	Disposition de la cellule d'essai [10]	216
5.13	Variation de la densité de courant partiel anodique d'un métal passivant avec le potentiel	217
5.14	Suivi du potentiel à 1 jour et 1 mois pour les deux ciments et les deux aciers	218

Liste des tableaux

1.1	Statistiques relatives à l'industrie cimentière française pour l'année 2006 . . .	29
1.2	Convention cimentaire	30
1.3	Ciments courants répondants à la norme NF EN 197-1 [6]	30
1.4	Quantités de CO_2 émises lors de la formation des constituants du clinker Portland, hors fonctionnement de l'usine	31
1.5	Méthodes de mesures directes des indicateurs de durabilité [19]	36
1.6	Classes et valeurs limites relatives aux indicateurs de durabilité. Les valeurs indiquées correspondent à des mesures réalisées selon les méthodes citées dans le Tab. 1.5 sur des éprouvettes conservées dans l'eau pendant 3 mois après le coulage [19]	37
1.7	Compositions chimiques et minéralogiques des clinkers [128]	38
1.8	Réactions lors de la fabrication du clinker sulfoalumineux [101]	40
1.9	Composition minéralogique principale du clinker sulfoalumineux [12]	40
1.10	Quelques compositions minéralogiques (% massique) du clinker sulfoalumineux [12]	41
1.11	Mélanges de clinker sulfoalumineux et de gypse ou d'anhydrite étudiés dans la littérature	43
1.12	CO_2 émis lors de la formation des différentes phases [13]	45
1.13	Ciment composé de 83% de clinker LG et de 17% de gypse, utilisé par Zhang et Glasser [131]	54
1.14	Compositions chimiques et minéralogiques des clinkers utilisés par les différents auteurs	65
1.15	Propriétés des différents matériaux selon les auteurs	65
1.16	Composition du clinker étudié par Andac et Glasser [15]	67
1.17	Propriétés de différents ciments sulfoalumineux [121]	68
2.1	Analyses élémentaires des clinkers sulfoalumineux obtenues par fluorescence X	76
2.2	Analyses élémentaires par spectrométrie d'émission atomique	77
2.3	Analyses élémentaires par spectrométrie d'émission atomique du résidu insoluble du CSA 1	78
2.4	Analyses de phases des deux lots de clinker sulfoalumineux, ainsi que finesses de ces clinkers	79
2.5	Composition du gypse SULKAL DH BLEU	82
2.6	Composition granulométrique du sable de référence CEN [9]	83
2.7	Granulométrie des granulats siliceux Palvadeau	83
2.8	Récapitulatif des techniques expérimentales utilisées au cours de la thèse . .	87
2.9	Porosité accessible à l'eau en fonction de la température de séchage	95
2.10	Phases et température de déshydratation	96
2.11	Récapitulatif des formules de béton réalisées pendant la thèse	101

2.12	Récapitulatif des formules de mortier réalisées pendant la thèse	102
2.13	Récapitulatif des formules de pâte de ciment réalisées pendant la thèse	103
3.1	Limites du domaine de stabilité	110
3.2	Rapports e/l fixés et désignations des mortiers (voir paragraphe 2.2.1 pour la définition de e/l)	110
3.3	Masses molaires et densités des phases intervenant dans l'hydratation de la yeelite	115
3.4	Masses molaires et densités des phases intervenant dans l'hydratation de la bélite	116
3.5	Contractions de Le Chatelier théoriques des différentes réactions d'hydratation	116
3.6	CLC théorique des différentes formules de mortiers ainsi que retrait mesuré pour ces mêmes mortiers, fabriqués avec le clinker CSA1	117
3.7	Observations des fissures pour les différentes formulations	119
3.8	Comportement des mortiers avant et après leurs immersions (en $\mu m/m$)	125
3.9	Niveaux des facteurs étudiés	128
3.10	Écart-types des expériences et des modèles ainsi que probabilité du "manque d'ajustement" des modèles, pour les modèles à 10 et 100 jours	139
4.1	Quantités d'ettringite susceptibles d'être formées en environnement humide compte tenu des quantités de yeelite consommées dans cet environnement et quantités d'ettringite formées dans cet environnement, aux échéances de 4 et 24 heures	157
4.2	Phases hydratées perdant leur eau liée lors des analyses thermiques, en fonction de la température	158
4.3	% d'eau liée de la gibbsite à 1 jour en environnement humide, d'après les analyses thermiques et après calculs, en considérant la quantité de yeelite consommée	159
4.4	Microporosité (%) déterminée par analyse d'images obtenues au microscope électronique à balayage des pâtes de ciment	168
4.5	Quantités de phases (en % de la masse de pâte de ciment) à 1 jour obtenues par DRX, RMN de ^{27}Al ou par ATD/ATG avec une montée en température de $10^{\circ}C/min$	170
4.6	Degré d'hydratation (%) des pâtes de ciment à 1 jour en fonction des méthodes utilisées	174
4.7	Retraits endogènes des mortiers ainsi que résultats obtenus d'après les analyses thermiques de ces mortiers (%), après 230 jours en condition scellée	185
4.8	Porosité accessible à l'eau (%) des mortiers	185
5.1	Compositions de mortiers et de pâtes de ciment dont le comportement rhéologique est étudié. Les masses sont données en <i>gramme</i>	198
5.2	Affaissement des mortiers au temps 0, mesuré avec la méthode du mini-cône, pour des rapports e/l variables	199
5.3	Affaissements des mortiers au temps 0 mesurés avec la méthode du mini-cône, pour un rapport e/l de 0,60	200
5.4	Comparaison de l'affaissement des mortiers M485-54 et M587-60, les masses sont données en <i>gramme</i>	201
5.5	Rapports n et taux d'alcalins utilisés lors de l'étude de l'influence de ces facteurs sur l'écoulement au cône de Marsh	201
5.6	Valeurs du rapport n et du taux d'alcalins ajoutés	202

5.7	Mortiers dont le temps de prise a été déterminé	204
5.8	Âge (en <i>min</i>) de la transition liquide - solide dans les mortiers selon la méthode de détermination	205
5.9	Mortiers dont les caractéristiques mécaniques sont déterminées entre 1 et 28 jours	207
5.10	Valeurs étudiées du rapport n et du taux d'alcalins	210
5.11	Écart-types expérimentaux et du modèle ainsi que probabilité du "manque d'ajustement" du modèle, pour les modèles à 28 et 180 jours	213
5.12	Composition chimique de l'acier doux en % massique	215
5.13	Intervalles typiques du potentiel de corrosion de l'acier de référence en fonction du béton [58]	216
5.14	Risque de corrosion en fonction du potentiel de corrosion [44]	217
5.15	Intensités mesurées par les différentes méthodes (en $\mu A/cm^2$)	218

Introduction générale

Le protocole de Kyoto, bientôt relayé par celui de Copenhague, ratifié par plus de 150 pays et entré en vigueur en février 2005, vise à lutter contre le réchauffement climatique en réduisant les émissions de gaz carbonique. Celui-ci prévoit une réduction globale de 5,2% des émissions de CO_2 des pays industrialisés d'ici à 2012, par rapport aux émissions de 1990. Pour cela, plusieurs actions sont mises en œuvre dans le secteur industriel afin de développer de nouvelles solutions visant à minimiser les impacts tels que : la pollution de l'air et les émissions de CO_2 , la consommation des ressources.

La production mondiale annuelle de ciment est de $2,6.10^9 tonnes$. Pour produire ce matériau, l'industrie cimentière émet des quantités importantes de CO_2 , représentant d'après nos estimations 7% du total mondial des émissions de dioxyde de carbone anthropogénique. En effet, le ciment est constitué de clinker, de gypse et d'éventuels ajouts comme le laitier de haut fourneau et les cendres volantes. La cuisson à $1500^\circ C$ des matières premières du clinker est responsable de la majorité des émissions de CO_2 . Lors de cette cuisson, le calcaire se décarbonate, rejetant du CO_2 dont la proportion représente 60% des émissions liées à la production du ciment.

Les sociétés cimentaires se sont donc engagées dans le cadre de l'association des entreprises pour la réduction de l'effet de serre (AERES) à diminuer les émissions nettes de 28,6% de 1990 à 2010. Parmi les pistes envisagées, celle de la réduction des émissions de CO_2 pendant la phase de clinkérisation est très prometteuse car elle constitue une source d'innovation importante. De nombreuses études sont donc actuellement menées pour développer des liants susceptibles de se substituer partiellement ou totalement au clinker Portland (actuellement le plus utilisé). Le clinker sulfoalumineux représente l'une des voies explorées du fait de son faible coût en dioxyde de carbone émis lors de sa décarbonatation.

Ce type de clinker peut être mélangé avec du gypse. Le mélange permet de réduire les émissions de dioxyde de carbone et éventuellement de valoriser des sous-produits comme le phosphogypse (gypse issu de l'industrie du phosphore). L'hydratation de ce mélange est un processus maîtrisé lorsque les proportions entre ces produits correspondent aux quantités juste nécessaires à la consommation de chacun d'entre eux, par réaction avec l'eau. En revanche, lorsque la quantité de gypse est supérieure à cette valeur stœchiométrique, des phénomènes d'instabilité peuvent apparaître au contact de l'eau. Les risques présentés par

des gonflements non maîtrisés de ce mélange limitent fortement le recours à ce clinker pour valoriser le phosphogypse.

Cette thèse a deux objectifs. Le premier porte sur la détermination des facteurs exogènes pouvant provoquer les gonflements du clinker sulfoalumineux en mélange avec le gypse. Le second objectif est de comprendre le mécanisme réactionnel d'hydratation du clinker sulfoalumineux lorsqu'il est mélangé avec des proportions variables de gypse. À terme, la compréhension de ce mécanisme devrait permettre d'élaborer des solutions industrielles viables.

Pour y répondre, le rapport est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente l'étude bibliographique avec les bases nécessaires à la compréhension du sujet. Ainsi, le principe de l'éco-conception est présenté avec son application aux matériaux cimentaires. Ceci permet de mettre en avant l'intérêt de l'utilisation du ciment sulfoalumineux. Par la suite, nous présentons ce ciment avec son historique et ses constituants. Nous revenons ensuite en détails sur son hydratation, afin d'établir quelles sont les connaissances actuelles et les points manquants ou à développer. Enfin, nous résumons les principales applications des bétons sulfoalumineux.

Le second chapitre regroupe les informations utiles à la compréhension des méthodes d'essais que nous avons utilisées. Ainsi, nous présentons tout d'abord les matériaux utilisés, à savoir les clinkers utilisés durant la thèse avec leurs caractérisations, le gypse, le sable et les granulats. Les expériences portant sur des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons, les formulations de ces matériaux ainsi que les méthodes de malaxage et de mise en place sont renseignées. Les techniques de caractérisation employées sont également décrites. Pour chaque type de caractérisation chimique, après une description du principe, son intérêt dans le cas des ciments est présenté. Ce chapitre se termine par des tableaux récapitulatifs présentant les formules étudiées avec leurs compositions massiques, ainsi que les essais menés sur ces formules.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, cette thèse a deux objectifs principaux. Les investigations menées pour atteindre chacun de ces objectifs sont présentées respectivement dans les chapitres 3 et 4.

Le chapitre 3 présente les résultats obtenus sur la caractérisation macroscopique de ces matériaux, à savoir quels sont les facteurs exogènes influençant la stabilité dimensionnelle des systèmes clinker sulfoalumineux - gypse. Pour cela, nous partons d'une première étude portant sur des bétons avec des quantités variables d'eau et de gypse. Cette étude a été lancée avant la thèse, avec la réalisation des éprouvettes. Puis, durant la thèse, nous avons suivi l'évolution dimensionnelle de ces éprouvettes conservées dans un environnement humide (humidité relative supérieure à 90%). À partir des premiers résultats que nous avons obtenus sur ces bétons, nous avons ciblé plus précisément les fourchettes d'ajout de gypse et d'eau semblant pertinentes pour cette thèse. Les études suivantes, pour des raisons de logistique, ont été réalisées sur des mortiers, avec dans certains cas des vérifications sur pâtes de ciment. Nous avons alors étudiés l'influence de la formulation et des conditions de traitement, à savoir du milieu de conservation et de la maturité, sur la stabilité dimensionnelle de ces matériaux. L'ettringite étant l'hydrate principal des ces systèmes, à l'instar des études de réactions sulfatiques internes sur les bétons Portland, nous avons déterminé

l'influence sur la stabilité de la température et des alcalins.

Après ces études présentées dans la chapitre 3 qui nous ont permis de fixer un domaine de stabilité dimensionnelle de ces matériaux ainsi que les conditions nécessaires à cette stabilité, nous nous sommes intéressés aux causes de l'instabilité. Le chapitre 4 reprend donc les résultats obtenus sur l'hydratation des mélanges clinker sulfoalumineux - gypse. Dans la première partie, nous présentons une étude sur l'hydratation de ces systèmes en faisant varier la quantité de gypse ainsi que le milieu de conservation, ces deux paramètres ayant été identifiés comme importants vis-à-vis de la stabilité. Cette étude menée au jeune âge, entre 4 heures et 14 jours, s'est appuyée sur l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation telles que la diffractométrie des rayons X et la résonance magnétique nucléaire. Elle a ainsi permis le suivi des réactions d'hydratation ainsi que la proposition de mécanismes de gonflement. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la confirmation de ces mécanismes, avec deux études sur mortiers, une au jeune âge et une après 230 jours de conservation en condition scellée.

Le dernier chapitre complète les chapitres précédents, avec la détermination de propriétés constructives de ces systèmes. Plusieurs caractéristiques ont été déterminées pour juger des utilisations envisageables : le comportement rhéologique en fonction de la formulation, la transition fluide-solide, les résistances en compression, le comportement de ces matériaux en conditions ambiantes. À chaque fois, plusieurs paramètres sont étudiés tels que le rapport *net* la température. Enfin, une étude portant sur la corrosion de l'acier dans ces matériaux est présentée. Suite à ces résultats, nous proposons plusieurs applications pour ces mélanges clinker sulfoalumineux - gypse.

Ce mémoire se termine par les conclusions illustrant le travail qui a été réalisé, intégrant les réponses à chaque objectif que nous avons mises en avant, ainsi que les utilisations possibles de ces matériaux. Enfin, nous indiquons des perspectives qui ouvrent sur les recherches qui mériteraient d'être poursuivies.

Chapitre 1

Bibliographie

Ce chapitre est consacré à la bibliographie.

Il reprend les notions d'éco-conception ainsi que l'application de cette notion aux matériaux cimentaires. La durabilité des bétons qui fait partie intégrante de l'éco-conception est abordée. Le ciment sulfoalumineux avec son historique, ses constituants, sa place dans la démarche d'éco-conception, est présenté. Ainsi, ses avantages dans la diminution des émissions de dioxyde de carbone et dans la diminution de l'énergie consommée, relatifs à la fabrication du clinker, sont mis en avant.

La suite aborde l'hydratation de ces matériaux. Les réactions d'hydratation sont décrites ainsi que le rôle des différents constituants sur les propriétés, en particulier l'ettringite et la gibbsite. Enfin, cette synthèse bibliographique résume quelles sont les principales propriétés des bétons formulés avec du clinker sulfoalumineux en s'intéressant notamment à la durabilité.

Sommaire

1.1	L'éco-conception	28
1.1.1	Généralités	28
1.1.2	Le ciment Portland dans l'éco-conception	29
1.1.2.1	Généralités sur le ciment Portland	29
1.1.2.2	Impacts environnementaux associés à la fabrication d'un ciment Portland	31
1.1.3	Réduire l'impact environnemental des matériaux cimentaires	32
1.1.3.1	Réduire l'impact environnemental du ciment en substituant une partie du clinker	33
1.1.3.2	Réduire l'impact environnemental du béton en optimisant la conception des éléments en béton en réduisant leur taille	34
1.1.3.3	Conclusion	34
1.1.4	Durabilité des bétons	35
1.2	Le ciment sulfoalumineux	37
1.2.1	Historique	37
1.2.1.1	Recherches sur les clinkers sulfoalumineux produits en Chine	38
1.2.1.2	Les ciments expansifs	39
1.2.2	Constituants du ciment sulfoalumineux	39
1.2.2.1	Le clinker sulfoalumineux	39
1.2.2.2	Le gypse	41
1.2.2.3	Les mélanges clinker sulfoalumineux - gypse	43
1.2.3	Bilan environnemental du ciment sulfoalumineux. Comparaison avec un ciment Portland	44
1.2.3.1	Bilan énergétique	44
1.2.3.2	Émission de CO_2	44
1.3	L'hydratation du ciment sulfoalumineux	45
1.3.1	Généralités sur l'hydratation d'un liant hydraulique	45
1.3.2	Réactions d'hydratation des principales phases du clinker sulfoalumineux	46
1.3.2.1	Réactions d'hydratation de la yeelimite	46
1.3.2.2	Réactions d'hydratation de la bélite	48
1.3.3	Les hydrates principaux	48
1.3.3.1	L'ettringite	49
1.3.3.2	La gibbsite	52
1.3.4	Hydratation du mélange clinker sulfoalumineux - gypse	54
1.3.4.1	Mécanisme d'hydratation	54
1.3.4.2	Comportement calorimétrique du ciment sulfoalumineux : évolution de la chaleur d'hydratation	56
1.3.5	Effet de la température sur l'hydratation	57
1.3.6	Conclusion	60
1.4	Propriétés et applications du ciment sulfoalumineux	60

1.4.1	Variations volumiques d'un ciment sulfoalumineux	60
1.4.1.1	Retrait	60
1.4.1.2	Expansion	61
1.4.2	Propriétés mécaniques des matériaux à base de clinker sulfoalumineux	64
1.4.3	Durabilité	66
1.4.3.1	Perméabilité	66
1.4.3.2	Atmosphère riche en CO_2	67
1.4.3.3	pH de la solution interstitielle	67
1.4.3.4	Corrosion	68
1.4.3.5	Gel	68
1.4.3.6	Conclusion	68
1.4.4	Applications étudiées	68
1.5	Conclusion	71

1.1 L'éco-conception

1.1.1 Généralités

Dès 1987, la commission mondiale sur l'environnement et le développement définit le concept de développement durable comme : *“le développement durable est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures de répondre aux leurs. Deux concepts sont inhérents à cette notion : le concept de “besoins”, et plus particulièrement des besoins essentiels des plus démunis, à qui il convient d'accorder la plus grande priorité, et l'idée des limitations que l'état de nos techniques et de notre organisation sociale impose sur la capacité de l'environnement à répondre aux besoins actuels et à venir”* [124].

Les différents domaines d'application du développement durable sont l'énergie, le transport et l'industrie. Plusieurs points sont à mettre en œuvre dans le secteur industriel :

- limiter les émissions polluantes ;
- travailler sur le recyclage de sous-produits ;
- proposer des solutions qui protègent l'environnement.

L'analyse de cycle de vie consiste à mesurer les ressources nécessaires pour fabriquer un produit ou un dispositif destiné au bâtiment et à quantifier les impacts sur l'environnement de cette fabrication.

Gonzalez M.J. et Navarro J.G. [69] se sont intéressés au cycle de vie de la construction. En effet, les trois principaux secteurs de dépense d'énergie dans un pays sont la consommation pour la maintenance et la climatisation des bâtiments, le transport et l'industrie. Le dioxyde de carbone (CO_2) émis dans l'atmosphère intervient lors de différentes phases du cycle de vie de la construction : lors de la production des matériaux et des produits, lors de la construction du bâtiment lui-même, lors de l'exploitation, lors des rénovations, lors des réhabilitations qui ont lieu au cours du temps, jusqu'à la démolition finale.

La production des matériaux est l'une des étapes importantes du cycle de vie de la construction. Nous avons retenu deux critères de développement durable : les émissions de CO_2 et la consommation d'énergie.

Ainsi, la fabrication du ciment représente une part importante des émissions de CO_2 au niveau mondial. D'après le département à l'énergie des États-Unis (Energy Information Administration), les émissions mondiales de CO_2 pour l'année 2006 étaient de 29 milliards de tonnes, avec une augmentation de 0,6 milliards de tonnes par an. La production de ciment pour cette même année était de 2,565 milliards de tonnes, d'après le syndicat français de l'industrie cimentière. De ce fait, étant donné qu'en moyenne 0,83 tonne de CO_2 sont rejetée par tonne de ciment produit (estimation de 2008 de l'agence internationale de l'énergie), il est possible d'estimer que les quantités de CO_2 émises par l'activité de l'industrie cimentière correspondent à 7% du total mondial des émissions de CO_2 associées à l'activité humaine. Les émissions de CO_2 , lors de cette fabrication, proviennent des matériaux et des combustibles utilisés. Ces émissions brutes sont issues [40] pour :

- 5% des biomasses (dont les farines),
- 7% des combustibles de substitution,
- 27% des combustibles fossiles,
- 61% de la décarbonatation du calcaire.

La décarbonatation du calcaire intervient lors de la transformation des matières premières du clinker en phases constitutives de celui-ci, après un chauffage à une température élevée.

Le deuxième critère concerne la consommation d'énergie liée à la fabrication du ciment. Quelques chiffres relatifs à l'énergie consommée en France en 2006 pour la production du ciment et extraits des statistiques du syndicat français de l'industrie cimentière sont indiqués dans le Tab. 1.1.

Production de ciment - Année 2006 (en milliers de tonne)		22268		
			unité	TJ
Consommation électrique	(1GWh=3600GJ)	2716	GWh	9778
Consommation de charbon	(1t =26GJ)	260	milliers de t	6760
Consommation de coke de pétrole	(1t =32GJ)	1012	milliers de t	32384
Consommation de fuel lourd	(1t =40GJ)	29	milliers de t	1160
Consommation de gaz				389
Consommation de combustibles de substitution				24134
Consommation totale				74605
Consommation par tonne de ciment produite				3,35GJ/t

TAB. 1.1 – Statistiques relatives à l'industrie cimentière française pour l'année 2006

D'après ces chiffres, la consommation d'énergie relative à la production du ciment représente quasiment 5% de la consommation totale d'énergie de l'industrie française (1.570.800 TJ en 2006) et 0,7% de l'énergie totale consommée en France.

Nos travaux portent sur le clinker sulfoalumineux. Pour caractériser son intérêt environnemental, nous comparons les quantités de CO_2 émises et d'énergie consommées au cours de son élaboration avec celles d'un clinker Portland. Cette approche n'est pas complète mais donne des indications sur l'impact relatif de ces produits vis-à-vis du réchauffement climatique.

1.1.2 Le ciment Portland dans l'éco-conception

Le ciment le plus couramment utilisé est le ciment Portland. Le matériau à la base de ce ciment est le clinker Portland. Les caractéristiques de ce dernier sont donc présentées. La composition de ce ciment, qui fait l'objet d'une norme, est donnée. Enfin son bilan d'émission de dioxyde de carbone ainsi que son bilan énergétique sont discutés.

1.1.2.1 Généralités sur le ciment Portland

Le ciment est composé principalement de clinker. La fabrication du clinker se fait selon un procédé continu qui se divise en cinq étapes : l'extraction des matières premières des carrières, la préparation du cru, la cuisson, le broyage et le conditionnement.

Le clinker le plus utilisé au monde est le clinker Portland. Celui-ci est fabriqué à partir d'un mélange d'environ 80% de calcaire et de 20% d'argile, chauffé dans un four jusqu'à 1450°C pour permettre la clinkérisation. La silice, pour un kaolin par exemple, représente environ la moitié de l'argile en pourcentage massique. Dans le produit cuit, c'est-à-dire le clinker, la chaux CaO est représentée entre 64 et 70%.

Pour simplifier les écritures, la notation qui sera utilisée par la suite est la notation cimentaire, Tab. 1.2.

Notation chimique	Notation cimentaire
CaO	C
Al_2O_3	A
SiO_2	S
SO_3	$\bar{S}$
Fe_2O_3	F
H_2O	H

TAB. 1.2 – Convention cimentaire

Les principales phases composant le clinker Portland sont

- l'alite : C_3S ;
- la bélite : C_2S ;
- l'aluminate de calcium : C_3A ;
- l'aluminoferrite tétracalcique (ou ferrite) : C_4AF .

Elles sont en quantités différentes selon le clinker utilisé. En effet, il n'existe pas un clinker «type» mais une multitude de clinkers. Le ciment Portland est obtenu en broyant à une finesse donnée un mélange de ce clinker avec du gypse et d'éventuels ajouts tels que le calcaire et la fumée de silice (ou micro silice). Les ciments courants répondent à la norme NF EN 197-1 de février 2001 [6]. Ils sont classés en cinq catégories, voir Tab. 1.3.

	Notation	Clinker	Autres constituants	Constituants secondaires
Ciment Portland	CEM I	95-100	0	0-5
Ciment Portland composé	CEM II/A	80-94	6 – 20 ⁽¹⁾	0-5
	CEM II/B	65-79	21 – 35 ⁽¹⁾	0-5
Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36 – 65 ⁽²⁾	0-5
	CEM III/B	20-34	66 – 80 ⁽²⁾	0-5
	CEM III/C	5-19	81 – 95 ⁽²⁾	0-5
Ciment pouzzolanique	CEM IV/A	65-89	11 – 35 ⁽³⁾	0-5
	CEM IV/B	45-64	36 – 55 ⁽³⁾	0-5
Ciment composé	CEM V/A	40-64	18 – 30 ⁽⁴⁾	0-5
			18 – 30 ⁽⁵⁾	
	CEM V/B	20-38	31 – 50 ⁽⁴⁾ 31 – 50 ⁽⁵⁾	0-5

(1) Les autres constituants sont : le laitier de haut fourneau, les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes siliceuses, les cendres volantes calciques, les schistes calcinés, le calcaire et en proportion limitée à 10% les fumées de silice.

(2) Les autres constituants correspondent au laitier de haut fourneau.

(3) Les autres constituants correspondent aux pouzzolanes naturelles, aux cendres volantes et en proportion limitée à 10% aux fumées de silice.

(4) Les autres constituants correspondent au laitier de haut fourneau.

(5) Les autres constituants correspondent aux pouzzolanes naturelles et aux cendres volantes siliceuses.

TAB. 1.3 – Ciments courants répondants à la norme NF EN 197-1 [6]

1.1.2.2 Impacts environnementaux associés à la fabrication d'un ciment Portland

Les deux critères que nous avons retenus pour déterminer les impacts environnementaux associés à la fabrication du ciment Portland sont la consommation énergétique et les émissions de CO_2 .

Bilan énergétique associé à la fabrication d'un ciment Portland

La consommation énergétique liée à la fabrication du clinker est très variable selon la capacité des lignes de production, l'âge de ces lignes et le type de procédé. Une enquête [78] réalisée par l'Institut de l'Energie et de l'Environnement de la Francophonie, basé à Québec, sur un échantillon d'environ 150 usines, montre que la consommation calorifique est comprise entre 3000 et 8000 kJ/kg de clinker. La consommation électrique est quant à elle comprise entre 70 et 160kWh/tonne de ciment et est principalement liée aux broyages des matières premières et du clinker.

Émissions de CO_2 associées à la fabrication d'un ciment Portland

Les émissions de CO_2 lors de la fabrication du ciment proviennent à 61% des matières premières et à 39% des combustibles [40].

Matières premières

Les quantités de CO_2 émises par les principaux constituants du clinker Portland du fait de la décarbonatation sont indiquées dans le Tab. 1.4 et issues de [13].

Composé	Réaction de formation	CO_2 émis pour 1 tonne du composé fabriqué
Alite	$3CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow Ca_3SiO_5 + 3CO_2$	579kg
Bélite	$2CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4 + 2CO_2$	511 kg
Célite	$3CaCO_3 + Al_2O_3 \rightarrow (CaO)_3Al_2O_3 + 3CO_2$	489kg
Ferrite	$4CaCO_3 + Fe_2O_3 + Al_2O_3 \rightarrow (CaO)_4Al_2O_3Fe_2O_3 + 4CO_2$	362kg

TAB. 1.4 – Quantités de CO_2 émises lors de la formation des constituants du clinker Portland, hors fonctionnement de l'usine

À partir de ces données, Alaoui *et al.* [13] ont déterminé la quantité de CO_2 qui est émise lors de la fabrication d'un clinker Portland composé à 20% de C_2S , à 60% de C_3S , à 10% de C_3A et à 10% de C_4AF . Ainsi, pour produire une tonne de clinker, 535 kg de CO_2 sont émis par décarbonatation.

Combustibles

La quantité de CO_2 émise par les combustibles fossiles utilisés dans le procédé de fabrication du ciment est difficile à quantifier [63]. En effet, elle dépend en grande partie du four utilisé et du cru. Il existe plusieurs procédés de cuisson dont les deux principaux sont

la cuisson par voie sèche et la cuisson par voie humide [62]. La cuisson par voie sèche est réalisée dans un four rotatif constitué essentiellement d'un tube cylindrique. Une flamme de plusieurs dizaines de mètres de longueur est obtenue en injectant les substances combustibles dans le tube. Le cru circule alors en sens inverse de la flamme dans le tube, montant progressivement en température. Cette circulation est rendue possible par l'inclinaison du tube qui est de 3 à 4%. Les échanges de chaleur entre le cru et l'air chaud permettent une efficacité énergétique. La cuisson par voie humide consiste à réaliser une pâte constituée d'eau et des matières premières du clinker. Celle-ci est ensuite introduite dans des fours rotatifs de grande longueur. Comme pour la voie sèche, les fours sont inclinés de 3 à 4% et la pâte circule en sens inverse de la flamme, permettant sa cuisson progressive. Ce procédé permet d'utiliser des déchets plus diversifiés qu'en voie sèche, comme les boues de sédiments. Cependant, sa consommation énergétique est élevée, l'eau devant être évaporée.

Les émissions de CO_2 liées aux combustibles ainsi que la consommation d'énergie peuvent être réduites de plusieurs manières [63] :

- Améliorer l'isolation des fours.
- Réduire les temps et les températures de clinkérisation.
- Réduire le facteur de la saturation en chaux du four. Ceci est réalisable en fabriquant du clinker avec des quantités d'alite plus faibles et de bélite plus importantes.

Les énergies alternatives se sont développées, permettant leur utilisation lors de la fabrication du clinker. Ainsi, certaines cimenteries fonctionnent en partie avec de l'électricité issue de l'énergie thermique et de l'éolien.

Des investissements ont été réalisés au niveau européen pour améliorer le rendement de combustion des fours [48]. La commission européenne estime donc que seulement 2,2% de diminution des émissions de CO_2 issues de la combustion peuvent encore être obtenus.

Conclusion

Une quantité importante de dioxyde de carbone est rejetée dans l'atmosphère lors de la fabrication du clinker. De plus, celui-ci nécessite beaucoup d'énergie pour sa clinkérisation, du fait de la température élevée nécessaire pour que les réactions aient lieu. Des améliorations ont été réalisées au niveau européen sur les émissions de dioxyde de carbone provenant des combustibles. Les efforts se portent donc maintenant sur la fabrication du ciment. En effet, le protocole de Kyoto qui a été ratifié par plus de 150 pays et est entré en vigueur en 2005 vise à lutter contre le changement climatique en réduisant les émissions de gaz carbonique. Les différents pays l'ayant signé, dont la France, se sont engagés à diminuer d'ici à 2012 les émissions de CO_2 de 5,5% par rapport aux émissions de 1990.

1.1.3 Réduire l'impact environnemental des matériaux cimentaires

Les matériaux cimentaires ont un impact environnemental important avec un dégagement important de CO_2 et une consommation élevée d'énergie.

Deux stratégies environnementales présentent un intérêt en France pour diminuer l'impact environnemental de ces matériaux, compte tenu des installations [75]. La première consiste à substituer une partie du clinker Portland par des additions minérales, permettant la réduction du coût environnemental. La deuxième consiste à réduire le volume de béton nécessaire pour un procédé de construction donné, en améliorant les performances du béton.

1.1.3.1 Réduire l'impact environnemental du ciment en substituant une partie du clinker

Une des stratégies actuellement explorées, comme indiquée précédemment, consiste à substituer une partie du clinker par des additions minérales [75]. L'utilisation de ces additions dans le béton fait l'objet d'un cadre normatif.

En effet, la norme NF EN 197-1 [6] encadre l'utilisation des cendres volantes issues des centrales thermiques au charbon, des laitiers de haut fourneau issus de l'industrie du fer et de l'acier, des pouzzolanes naturelles, des fillers calcaires et de la fumée de silice. La proportion de ces additions pouvant être substituée au clinker Portland est donc définie (Tab. 1.3). L'étude de ces additions avait été réalisée avant leur normalisation, pour des raisons économiques plus qu'environnementales. Elles sont utilisées dans des cas différents en fonction de leurs propriétés physiques ou de leurs propriétés ou natures chimiques [75]. Elles peuvent aussi avoir une fonction de charge, en remplissant par exemple la porosité. Ces additions ont cependant des inconvénients. En effet, elles sont soumises aux fluctuations économiques [42]. Par exemple, l'arrêt des aciéries en période de crise diminue la disponibilité des laitiers de haut fourneau. De plus, pour la fumée de silice, sa disponibilité diminue, augmentant son coût déjà important. De même, les cendres volantes sont de moins en moins utilisées en France du fait de la fermeture progressive des centrales thermiques au charbon [42]. Malgré tout, ces additions continuent de faire l'objet d'études comme l'étude de Habert *et al.* [74] sur l'effet des minéraux secondaires des pouzzolanes naturelles sur leur activité pouzzolanique et les études de Mounanga *et al.* sur l'activation thermique et le comportement au jeune âge de liants composés à forte et très forte teneurs en addition minérale [96, 97].

D'autres additions sont à l'étude, à des stades plus ou moins avancés. Ainsi, le métakaolin a fait l'objet de nombreux travaux [18, 32, 42]. La normalisation de ce produit en France est à l'étude. Dans d'autres pays, aux États-Unis notamment [21, 20], ce produit est déjà utilisé pour formuler des bétons. Il provient de la calcination de la kaolinite entre 600 et 800°C. Cette addition rejette moins de CO_2 dans l'atmosphère que la production de ciment. Une tonne de métakaolin produite rejette 175kg de CO_2 [42]. D'après Andriolo *et al.* [17], elle présente également un intérêt vis-à-vis de sa réactivité pouzzolanique qui est supérieure à celle des cendres volantes, de la fumée de silice et des laitiers de haut fourneau. Elle amène également une amélioration des résistances. Pour une substitution de 15%, une augmentation de 27% est observée après 7 jours d'hydratation [83]. Cependant, la réactivité pouzzolanique de cette addition est longue, ses effets n'étant visibles qu'après un temps long d'hydratation [42]. Les matériaux fabriqués avec du métakaolin nécessitent donc selon Cassagnabère *et al.* [42] une cure à température élevée pour activer la pouzzolanité et ainsi augmenter les performances mécaniques au jeune âge.

Des études menées depuis quelques années portent sur l'utilisation de liants alternatifs. Parmi ceux-ci se trouve le clinker béliitique. Celui-ci est à l'origine des ciments du même nom, il a été étudié pour son intérêt environnemental, permettant la réduction de l'énergie due à la clinkérisation [106]. Il a également été étudié pour le stockage des déchets radioactifs notamment par Guerrero *et al.* [71, 72]. Un autre liant alternatif étudié depuis quelques années est la fritte de verre, obtenue par une composition de verre portée à fusion et trempée dans un bain d'eau froide afin de la réduire en granulés. Ce liant est utilisé dans les bétons à hautes performances, comme peuvent l'être les cendres volantes, les fumées de silice et le laitier de haut fourneau. Il permet l'obtention de bonnes propriétés rhéologiques et mécaniques et présente une bonne durabilité [88, 87, 120].

1.1.3.2 Réduire l'impact environnemental du béton en optimisant la conception des éléments en béton en réduisant leur taille

La deuxième stratégie environnementale consiste à augmenter la résistance mécanique d'un béton, ce qui revient à augmenter ses émissions de CO_2/m^3 de béton produit. Cependant, pour certains éléments en béton, il est possible de diminuer la quantité de béton en augmentant les propriétés mécaniques de ce dernier. Ce choix peut conduire à une diminution des quantités de CO_2 émises pour une même unité fonctionnelle. Trois études menées sur cette stratégie sont présentées.

La première étude est celle de Bouhaya *et al.* [34]. Les auteurs se sont intéressés à la réduction des volumes de béton utilisés en réalisant un pont mixte bois-béton avec un béton ultra haute performance. Ils ont établi l'analyse de cycle de vie de ce pont. Deux aspects ont été étudiés : la consommation d'énergie et l'émission de CO_2 . Ils ont montré que la partie la plus importante de l'énergie est consommée durant la phase de production (73,4% de la quantité totale). Le bois qui est utilisé dans ce pont a un impact environnemental positif. De plus, en recyclant le bois à la fin de la vie du pont, la réduction des émissions de CO_2 est encore plus importante et évite une dépense d'énergie importante pour le brûler. La réduction du volume de béton en réalisant un ouvrage mixte présente donc un intérêt environnemental évident.

La deuxième étude est celle de Habert *et al.* [75]. Les auteurs ont étudié cette stratégie en l'appliquant à des exemples d'utilisation du béton, afin d'estimer s'il était préférable d'utiliser moins de béton mais du béton avec une résistance plus importante. Pour cela ils ont pris trois éléments comme exemples : un élément horizontal qui se supporte tout seul, un élément horizontal qui supporte une charge et un élément vertical qui supporte une charge. Ainsi, ils ont montré que doubler la résistance en compression, en faisant les changements structuraux adéquats, permet de diminuer les émissions de CO_2 jusqu'à 30%.

Enfin, la troisième étude est celle de Belhak *et al.* [26]. Cette étude d'optimisation a été menée sur des ponts. L'objectif de leur étude a été d'optimiser la structure d'un pont en prenant en compte l'aspect structurel et l'aspect environnemental, par la méthode des algorithmes génétiques. Par cette méthode et en tenant compte du cahier des charges établi pour le pont en question, un compromis peut être trouvé entre l'obtention des propriétés désirées (résistance) et le respect de l'environnement (impacts énergétique et climatique). Le résultat de cette étude montre qu'il est préférable d'utiliser un béton de classe 120MPa pour réaliser un pont mixte bois-béton.

Ces trois études montrent l'intérêt de cette stratégie dans la diminution des émissions de CO_2 et de la consommation d'énergie.

1.1.3.3 Conclusion

Les réductions d'émissions de CO_2 par l'utilisation des additions minérales et par la diminution des volumes de béton utilisés restent toutefois limitées. Par ces stratégies, les émissions de CO_2 en France peuvent être diminuées d'environ 40% [75]. Cependant, cette réduction reste éloignée de l'objectif fixé par le plan français d'action sur le climat qui vise une réduction des émissions par 4 d'ici 2050. Ce facteur 4 est un concept qui préconise de multiplier par deux le bien-être en divisant par deux l'utilisation des ressources naturelles. Pour que cet objectif soit atteint, une rupture technologique avec le clinker Portland actuel sera donc nécessaire. Celle-ci pourra consister à utiliser de nouveaux clinkers émettant une faible quantité de CO_2 .

Le clinker sulfoalumineux que nous avons étudié s'inscrit dans cette rupture. En effet, d'après Gartner et Quillin [63, 64], il représente l'une des pistes les plus prometteuses dans

la recherche d'un clinker moins coûteux en CO_2 . L'une des matières premières de ce clinker est la bauxite. Cette roche est extraite de gisements situés à divers endroits du monde. Sa production annuelle est de plus de 100 millions de tonnes. Le premier producteur mondial de bauxite est l'Australie, suivi par la Guinée, le Brésil et la Chine [37]. Cependant, plusieurs pays d'Europe en produisent également, principalement la Russie et la Grèce. Les autres matières premières utilisées pour ce clinker sont les mêmes que pour le clinker Portland. La disponibilité de ses matières premières le rend donc accessible à une fabrication à l'échelle industrielle.

1.1.4 Durabilité des bétons

Dans la démarche d'éco-conception, la durabilité du matériau est à prendre en compte. En effet, il faut tenir compte de l'ensemble du cycle de vie du matériau pour juger de son impact environnemental. Pour que cette démarche soit possible il faut donc tenir compte de la durée de vie de la structure. La détermination de la durabilité du béton passe donc par l'étude d'indicateurs de durabilité, présentés par la suite.

Une définition possible de la durabilité d'un ouvrage est la suivante : *“La durabilité d'un ouvrage caractérise sa capacité à conserver dans les conditions prévues les fonctions d'usage pour lesquelles il a été conçu et à maintenir son niveau de fiabilité et son aspect, dans son environnement.”* [45]

“La durée d'utilisation du projet” est fixée par les Eurocodes NF EN1990 [8]. Elle correspond à la durée pendant laquelle un matériau doit maintenir ses caractéristiques. Dans les premiers temps, seules les performances mécaniques à 28 jours servaient d'estimation. Maintenant, d'autres caractéristiques sont prises en compte selon l'environnement auquel sera soumis l'ouvrage.

L'Association Française de Génie Civil (AFGC) [19] et des groupes de travail tel que le groupe RGPU “Mesure des grandeurs associées à la durabilité des bétons” [108] ont permis de définir des indicateurs de durabilité et les méthodes d'essais pour les quantifier. Les indicateurs de durabilité généraux, vis-à-vis de la prévention des armatures et de l'alcali-réaction sont [19] :

- La porosité accessible à l'eau. Cet indicateur renseigne sur la qualité du matériau. Il est corrélé à la résistance en compression moyenne : lorsque la porosité diminue, la résistance augmente.
- Le coefficient de diffusion (apparent ou effectif) des ions chlorures. Ces ions ont un impact direct sur la corrosion des armatures. À l'échelle macroscopique, cet indicateur dépend de la porosité totale et il peut être influencé par la fissuration.
- La perméabilité aux gaz. Les mécanismes de dégradation font intervenir un processus de transport en phase gazeuse.
- La perméabilité à l'eau liquide. Le transport de l'eau peut intervenir dans la corrosion des armatures, il est donc important de déterminer cet indicateur.
- La teneur en portlandite. La portlandite est une phase très sensible aux agressions chimiques, du fait de sa forte solubilité. Cet indicateur est important pour la prévision de la durabilité d'un béton vis-à-vis de l'alcali-réaction. La portlandite est également

une réserve basique qui peut s'avérer importante pour assurer et maintenir la passivation des armatures au cours du temps. Cet indicateur est donc aussi important viv-à-vis de la protection des armatures, cette fois-ci une quantité importante de Portlandite étant préférable.

Des indicateurs de substitution existent également, permettant de réaliser des essais plus courants ou plus faciles de mise en oeuvre dans certains laboratoires [19].

Le Tab. 1.5, issu de [19], reprend les indicateurs de durabilité et les méthodes expérimentales permettant de les déterminer.

Paramètres à déterminer	Méthode	Délai d'obtention du résultat (1)	Durée totale de l'essai (2)	Précision de la mesure (3)	Evaluation du coût
Porosité accessible à l'eau (%)	Pesée hydrostatique	15 jours	3,5 mois	1,5%	*
Coefficient apparent ou effectif de diffusion des chlorures ($m^2.s^{-1}$)	Migration en régime stationnaire	15 jours	4 mois	15% de la valeur moyenne	**
	Migration en régime non stationnaire	1 semaine	3,5 mois	15% de la valeur moyenne	**
	Diffusion en régime non stationnaire	3 mois	6 mois	15% de la valeur moyenne	***
Perméabilité aux gaz (m^2)	CEMBUREAU	45 jours	4,5 mois	30% de la valeur moyenne	**
Perméabilité à l'eau liquide (m^2)	Perméamètre à eau sous pression (NF P 18-855)[3]	15 jours	3,5 mois	1 ordre de grandeur	*
Teneur en $Ca(OH)_2$ (%) massique par rapport au ciment)	ATG	1 semaine	3,5 mois	1,5%	**
	Analyse chimique	1 semaine	3,5 mois	2%	*

(1) Ce délai peut varier dans une marge de quelques jours en fonction du matériau testé.

(2) Incluant l'échéance de démarrage de l'essai.

(3) La précision dépend de l'essai considéré et éventuellement de la formule de béton. Les valeurs indiquées sont basées sur les résultats de campagnes inter-laboratoires et d'essais de répétitivité menés sur des éprouvettes de laboratoire. Ces valeurs sont susceptibles d'évoluer en fonction des avancées des groupes travaillant spécifiquement sur le sujet.

TAB. 1.5 – Méthodes de mesures directes des indicateurs de durabilité [19]

Pour chaque indicateur de durabilité, des valeurs limites permettent de déterminer la classe de durabilité. Les valeurs limites de ces indicateurs ainsi que les classes de durabilité associées sont indiquées dans le Tab. 1.6.

Durabilité potentielle →	Classes et valeurs limites				
	Très faible	Faible	Moyenne	Elevée	Très élevée
Porosité accessible à l'eau (%)	>16	14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9
Coefficient de diffusion effectif des chlorures ($10^{-12}m^2.s^{-1}$)	>8	2 à 8	1 à 2	0,1 à 1	<0,1
Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de migration)($10^{-12}m^2.s^{-1}$)	>50	10 à 50	5 à 10	1 à 5	<1
Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de diffusion)($10^{-12}m^2.s^{-1}$)				<5	
Perméabilité apparente aux gaz (à $P_{entre} = 0,2$ MPa et après étuvage à $T=105^\circ C$)($10^{-18}m^2$)	>1000	300 à 1000	100 à 300	10 à 100	<10
Perméabilité à l'eau liquide (à P_{max} , par mesure directe du flux, après saturation)($10^{-18}m^2$)	>10	1 à 10	0,1 à 1	0,01 à 0,1	<0,01
Durabilité potentielle vis-à-vis de la corrosion des armatures →	Très faible	Faible	Moyenne	Elevée	Très élevée
Teneur en $Ca(OH)_2$ (% massique par rapport au ciment)	<10	10 à 13	13 à 20	20 à 25	≥ 25
Durabilité potentielle vis-à-vis de l'alcali-réaction →	Très faible	Faible	Moyenne	Elevée	Très élevée
Teneur en $Ca(OH)_2$ (% massique par rapport au ciment)	≥ 20	12 à 20	8 à 12	5 à 8	<5

TAB. 1.6 – Classes et valeurs limites relatives aux indicateurs de durabilité. Les valeurs indiquées correspondent à des mesures réalisées selon les méthodes citées dans le Tab. 1.5 sur des éprouvettes conservées dans l'eau pendant 3 mois après le coulage [19]

La durée de vie d'un ouvrage sera déterminée à partir d'une combinaison de ces indicateurs et de leurs valeurs. Ainsi, une durabilité potentielle très élevée correspondra à une durée de vie du matériau supérieure à 120 ans et une durabilité potentielle très faible à une durée de vie inférieure à 30 ans. Les durées de vie exigées dépendent de l'utilisation du béton [19]. Ainsi, une durée de vie supérieure à 120 ans est couramment exigée pour des ouvrages dits exceptionnels, une durée de vie de 100 à 120 ans pour des grands ouvrages, de 50 à 100 ans pour des bâtiments et ouvrages de génie civil et de 30 à 50 ans pour le bâtiment. Cette notion de durabilité est toutefois relative. En effet, bien des constructions du début du $XX^{\text{ème}}$ siècle sont encore en service alors que le béton et les constituants se classent probablement dans le domaine de faible durabilité. Par ailleurs, les opérations de réparation permettent de prolonger la durée de vie.

1.2 Le ciment sulfoalumineux

Après une présentation de l'historique des études sur le ciment sulfoalumineux, ses constituants (le gypse et le clinker) sont décrits et son bilan environnemental est établi et comparé à celui du ciment Portland.

1.2.1 Historique

La Chine a développé dans les années 1970 une série de ciments appelée «Third Cement Series» [132]. Cette série de ciments comporte le ciment sulfoalumineux, le ciment ferroalumineux et les dérivés de ces ciments. En 1995, leur production annuelle en Chine était de 1 million de tonnes.

Ils sont obtenus en chauffant à 1300-1350°C un mélange de calcaire, de bauxite et de gypse. Ce mélange, une fois refroidi et broyé finement, est mélangé à du gypse. Ces ciments se caractérisent par leur quantité importante de yeelite ($C_4A_3\bar{S}$). Ils présentent des propriétés mécaniques élevées dès les premiers temps de l'hydratation, et ce à des températures de cure modérées. Ils sont également expansifs ce qui les rend particulièrement adaptés à certaines utilisations spécifiques dans la mesure où ce gonflement est maîtrisé. Ils ont été utilisés dans plusieurs constructions chinoises [114] :

- la route du pont Xizhimen à Beijing,
- du béton préfabriqué pour la route du pont Yan Sha à Beijing,
- la station chinoise de l'Antarctique,
- des pipe-lines en béton.

À présent, ils sont étudiés dans les pays européens tels que le Royaume-Uni avec entre autres les études de Zhang *et al.* [131], la Slovaquie avec les études de Janotka *et al.* [80], la France avec les études de Péra *et al.* [104], l'Italie avec les études de Bernardo *et al.* [31].

1.2.1.1 Recherches sur les clinkers sulfoalumineux produits en Chine

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux propriétés des ciments contenant les clinkers sulfoalumineux chinois.

Wang Yanmou et Su Muzhen [128] ont étudié les ciments sulfoalumineux, développés dans les années 1970 en Chine, qui sont caractérisés par leur quantité importante de yeelite. Les compositions des deux clinkers qu'ils ont étudiés sont présentées dans le Tab. 1.7.

	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	SO_3	$C_4A_3\bar{S}$	C_2S	C_4AF
Sulfoalumineux	28-40	3-10	36-43	1-3	8-15	55-75	15-30	3-6
Ferroatumineux	25-30	6-12	43-46	5-12	5-10	35-55	15-35	15-30

TAB. 1.7 – Compositions chimiques et minéralogiques des clinkers [128]

Différents ciments peuvent être obtenus avec des propriétés qui diffèrent selon les proportions de clinker, de gypse et d'additions. En effet, le ciment sulfoalumineux est obtenu en mélangeant le clinker sulfoalumineux avec du gypse et éventuellement des additions. Cependant, certaines propriétés sont communes à ces différents ciments. Ainsi, les mortiers réalisés à partir de ces ciments ont des résistances élevées, de l'ordre de 35MPa à 12 heures et de 50 à 70MPa à 3 jours. Les bétons atteignent même jusqu'à 100MPa à long terme, après une cure dans l'eau de 5 à 10 ans. Ces ciments sont également résistants au gel avec des résistances au jeune âge 5 à 8 fois supérieures à celles du ciment Portland, lorsque les températures sont comprises entre 0 et 10°C. Pour des températures négatives (-20°C) les bétons doivent être fabriqués avec une quantité faible d'antigel et les matériaux avant le gâchage doivent être conservés entre 5 et 10°C. Sous ces conditions, les résistances obtenues après 3 à 7 jours atteignent 70 à 80% de la gamme de résistance des mêmes bétons fabriqués à température ambiante. Ces bétons présentent une perméabilité 2 à 3 fois faible que celle des bétons Portland de la même gamme de résistance, du fait de leur pâte de ciment dense. Les matériaux fabriqués à partir de ces ciments sont également résistants à la corrosion, avec une meilleure résistance pour le ciment ferroatumineux.

Sharp *et al.* [114] ont également étudié un clinker chinois. Il contient 35 à 70% de yeelite et une quantité substantielle de phases bélite et ferrique. Le gypse a été ajouté en

quantité variable et mélangé à ce clinker pour fabriquer différents types de ciment sulfoalumineux. Les ciments obtenus présentent une maniabilité variable, l'augmentation de la proportion de gypse permettant de passer d'un ciment à prise rapide à un ciment à retrait compensé.

D'autres propriétés sont mises en avant par Mehta [94] dans son étude sur des clinkers composés de 25 à 65% de C_2S , 15 à 40% de C_4AF , 10 à 20% de $C_4A_3\bar{S}$ et 10 à 20% de $C\bar{S}$. Ces derniers ont une température de clinkérisation plus faible (1200°C) que les clinkers Portland et se broient également plus facilement. Ils permettent d'utiliser une grande quantité d'additions minérales issues de l'industrie comme matériaux de départ pour leur fabrication. Certaines de ces additions minérales ne nécessitent pas de chaleur de décarbonatation, permettant une économie d'énergie. C'est le cas des cendres volantes provenant de la combustion des bitumes et du charbon dans les centrales électriques et des laitiers de haut fourneau provenant de l'industrie de l'acier. Ces deux additions minérales peuvent servir de sources de CaO et d' Al_2O_3 . Des sous-produits de l'industrie peuvent également servir de matières premières. C'est le cas du gypse issu des industries du phosphore et de l'acide citrique. L'auteur a ainsi conclu que l'utilisation de ces additions minérales et de ces sous-produits permettrait, de par la diminution d'énergie associée, d'obtenir un produit commercial économique et environnemental.

1.2.1.2 Les ciments expansifs

Les standards américains (American Concrete Institute) définissent trois types de ciments expansifs :

- K-type : Il consiste en du ciment Portland mélangé avec de la yeelite ($C_4A_3\bar{S}$), du gypse ($C\bar{S}H_2$) et de la chaux vive (C). La yeelite est un constituant chauffé séparément du clinker et mélangé avec le ciment Portland. Il peut être formé simultanément avec les autres phases du clinker Portland lors de la cuisson.
- M-type : Il consiste en un mélange de ciment Portland, de ciment d'aluminate de calcium et de gypse ($C\bar{S}H_2$) en rapports raisonnables.
- S-type : Il consiste en du ciment Portland ordinaire mélangé avec une quantité importante d'aluminate tricalcique (C_3A) et de gypse ($C\bar{S}H_2$), qui sont en quantités supérieures à celles trouvées habituellement dans le ciment Portland.

Le clinker sulfoalumineux peut donc dans certains cas être utilisé comme ciment de type K. Dans de très nombreux cas, c'est cette propriété d'expansion des ciments sulfoalumineux qui est utilisée.

1.2.2 Constituants du ciment sulfoalumineux

Le ciment sulfoalumineux est donc constitué de clinker sulfoalumineux mélangé à du gypse ou de l'anhydrite. Notre étude porte sur le mélange de clinker sulfoalumineux avec le gypse. Ces deux constituants sont donc décrits dans la suite.

1.2.2.1 Le clinker sulfoalumineux

Le clinker sulfoalumineux est fabriqué dans des fours rotatifs [130] à partir de bauxite, de calcaire et de sulfate de calcium cuits à 1250-1300°C. Cette température de clinkérisation est inférieure à celle du clinker Portland [12, 94]. Les réactions qui se produisent lors de la fabrication du clinker sont indiquées dans le Tab. 1.8.

Température	Réaction
100-120°C	<i>Gypse</i> → <i>Anhydrite</i>
300-600°C	Décomposition des minerais d'argile
700-900°C	Décarbonatation de $CaCO_3$
800-900°C	Formation de la phase intermédiaire C_2AS (se décompose à $T < 1200^\circ C$)
À partir de 900°C	Si CS est présent, formation de sulfospurrite $C_5S_2\bar{S}$ qui est une phase intermédiaire
1000-1100°C	Formation de CA qui avec CaO donne $C_{12}A_7$. Lorsque la température augmente, il réagit avec le sulfate de calcium et donne $C_4A_3\bar{S}$
À partir de 1100°C	Formation de C_2F qui à température plus élevée et en présence d'alumine donne C_6AF_2
1000-1200°C	Formation de C_2S
À partir de 1200°C	Décomposition de $C_4A_3\bar{S}$, il réagit avec la chaux libre, si elle est présente pour obtenir C_3A et $CaSO_4$
1000-1250°C	Formation de $C_4A_3\bar{S}$, plusieurs méthodes sont possibles $C + A + C\bar{S}$ Réaction à l'état solide entre $C_{12}A_7$ et l'anhydrite $3C_{12}A_7 + 7C\bar{S} \rightarrow 7C_4A_3\bar{S} + 15C$ Réaction hétérogène gaz-solide entre C_3A et SO_2 (formé lors de la dissociation thermique du sulfate de calcium présent) $3C_3A + SO_2 + 0,5O_2 \rightarrow C_4A_3\bar{S} + 5C$
1200-1280°C	$C_5S_2\bar{S}$ se décompose en C_2S et $C\bar{S}$

TAB. 1.8 – Réactions lors de la fabrication du clinker sulfoalumineux [101]

Ce clinker nécessite moins d'énergie au broyage que le clinker Portland. En effet, il est broyé plus facilement [130]. Sa température plus faible de clinkérisation [94] permet également d'économiser de l'énergie.

La fourchette de composition du clinker sulfoalumineux est indiquée dans le Tab. 1.9.

Nom	Notation cimentaire	Notation chimique	Pourcentage
Yeelimite	$C_4A_3\bar{S}$	$4CaO.3Al_2O_3.SO_3$	60-70
Bélite	C_2S	$2CaO.SiO_2$	10-20
Ferrite	C_4AF	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	0-14
Aluminate de calcium	$C_{12}A_7$	$12CaO.7Al_2O_3$	0-7

TAB. 1.9 – Composition minéralogique principale du clinker sulfoalumineux [12]

Les propriétés de ces différentes phases constituant le clinker sont les suivantes [101] :

- La Yeelimite, $C_4A_3\bar{S}$, s'hydrate rapidement permettant la formation rapide d'ettringite qui va être responsable des propriétés mécaniques au jeune âge [30].
- La Bélite, C_2S , réagit avec l'eau pour former des silicates de calcium hydratés (C -

S-H). La cinétique d'hydratation de ce minéral est lente, ce qui se traduit par une augmentation des propriétés mécaniques du liant à long terme.

- La Ferrite, C_4AF , a une réactivité plus élevée que dans le ciment Portland ordinaire ce qui est probablement dû à sa formation à basse température. L'hydratation du C_4AF contribue à l'augmentation des propriétés mécaniques au jeune âge.
- L'Aluminate de Calcium, $C_{12}A_7$, est présent lorsque la quantité de SO_3 dans les matières premières est insuffisante pour convertir toute la quantité d' Al_2O_3 en yeelite. Les phases d'aluminate de calcium, CA et $C_{12}A_7$, s'hydratent rapidement.

Ce clinker n'est pas encore normalisé en Europe. De ce fait il n'existe pas de limites normatives sur les proportions de chaque phase. Quelques exemples de compositions ayant fait l'objet d'études sont répertoriés par Alaoui *et al.* [12], et repris dans le Tab. 1.10.

Référence	C_2S	$C_4A_3\bar{S}$	$C\bar{S}$	$C_{12}A_7$	C_4AF	autre
Ikeda [77]	34-41 (α)	41-54	4-8	-	-	$CA(6-20)$
Sudoh <i>et al.</i> [119]	32	29-54	-	-	0-22	$C(0-9)$
Mehta [94]	25-65	10-20	1-20	-	15-40	-
Wang <i>et al.</i> [127]	15-30	35-60	-	-	15-45	-
Mudbhatkal [98]	+	+	-	-	-	-
Lang <i>et al.</i> [90]	+	+	+	-	-	C
Wang [126]	10-17 (α)	33-56	5-36	-	-	-
Beretka <i>et al.</i> [29]	29	42	29	-	-	-
Sahu <i>et al.</i> [112]	41-61	13-18	9-17	-	-	$C(0-21)$
Knoefel <i>et al.</i> [84]	30	60	-	5	5	-
Kasselouri <i>et al.</i> [82]	47	20	20	-	13	-
Andac <i>et al.</i> [15]	+	+	-	-	+	-
Beretka <i>et al.</i> [28]	-	15-55	8-27	-	-	18-77 (spurrite)
Ali <i>et al.</i> [14]	40	32	20	8	-	-
Su [118]	10-20	40-60	-	-	15-25	-

TAB. 1.10 – Quelques compositions minéralogiques (% massique) du clinker sulfoalumineux [12]

1.2.2.2 Le gypse

Le gypse est un sulfate de calcium hydraté dont la formule est $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. À l'état naturel, il s'agit d'une roche sédimentaire provenant de l'évaporation intense, en milieu lagunaire, d'une eau riche en sulfate de calcium dissout. Le principe de la formation du gypse naturel est le suivant. Lorsque le niveau des océans augmente, les lagunes se remplissent. Par la suite, quand le niveau de l'océan baisse, les lagunes étant coupées de la mer, leur eau s'évapore et le gypse se dépose au fond. Ce phénomène de dépôt de gypse s'est produit en France il y a plusieurs millions d'années. Il y a donc plusieurs bassins producteurs de gypse, représentés sur la Fig. 1.1.

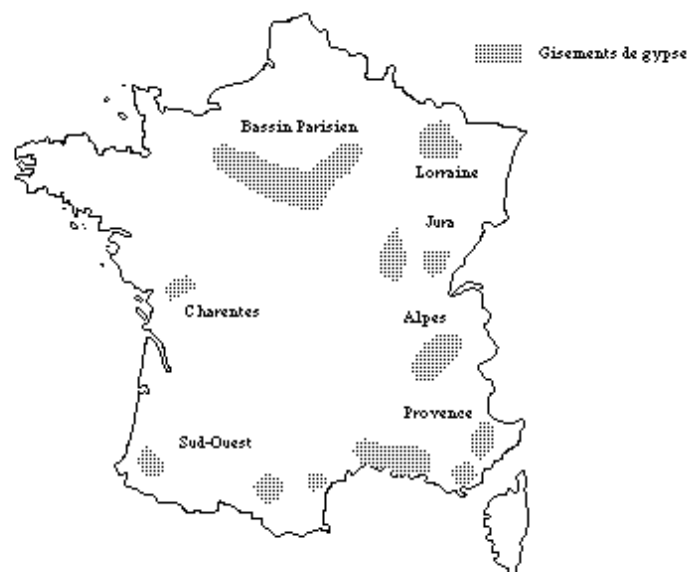


FIG. 1.1 – Bassins producteurs de gypse en France [57]

Les principales carrières sont donc situées dans le bassin parisien (environ 70% de la production française), dans le sud est (environ 15%) et dans le sud ouest (environ 9%). Le gypse exploité en France a une pureté supérieure à 90% et ne nécessite donc pas de traitement de purification. Il est extrait des carrières à ciel ouvert ou souterraines.

Le gypse peut également être un sous-produit de traitements chimiques. Les principales sources de gypse chimique sont [30] :

- la fabrication d'acides minéraux par attaque de roches naturelles avec de l'acide sulfurique ;
- la neutralisation des eaux résiduelles acides avec de la chaux ;
- la désulfuration des produits des gaz de combustion des combustibles contenant du soufre.

L'un des sous-produits le plus utilisé en substitution du gypse naturel est le phosphogypse. Il correspond au gypse issu de la fabrication de l'acide phosphorique, par la réaction (1.1).



Le gypse est stable jusqu'à 45°C. Ensuite, selon l'environnement dans lequel il est présent, il va se déshydrater à des températures différentes [101]. Ainsi, en environnement sec (sans présence d'eau liquide), le gypse va se transformer entre 120 et 180°C en hémihydrate β ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) qui lui-même, entre 150 et 300°C, va perdre son eau, formant l'anhydrite (CaSO_4). En environnement humide, la déshydratation du gypse en hémihydrate α va se produire entre 105 et 135°C. Puis, entre 110 et 200°C, l'hémihydrate perdra son eau pour former de l'anhydrite. Ces hémihydrates correspondent au plâtre, matériau abondamment utilisé dans le bâtiment (plaque, enduit,...). Ils existent donc sous deux formes, le plâtre α et le plâtre β , selon l'origine de la déshydratation. En présence d'eau, ces hémihydrates vont s'hydrater et ainsi reformer du gypse.

1.2.2.3 Les mélanges clinker sulfoalumineux - gypse

Les études présentées dans la littérature ont porté aussi bien sur des bétons [13, 104] que sur des mortiers [31, 119] et des pâtes de ciment [30, 81, 105].

Les ciments sulfoalumineux étudiés sont de deux types, soit ce sont des mélanges de clinker sulfoalumineux avec du gypse [13, 81] ou du phosphogypse [104, 105], soit il s'agit uniquement de clinker. Dans ce cas, les phases du clinker sont en proportions variables avec plus ou moins d'anhydrite [31, 82]. Les proportions entre la yeelite, l'une des phases principales de ce clinker, et l'anhydrite, autre phase principale de ce clinker, ou le gypse ajouté, sont exprimées dans la littérature soit par un rapport molaire [81], que nous appellerons n , soit par un rapport $\bar{S}/A$ [119]. Le rapport molaire n est le rapport entre le nombre de moles d'anhydrite ou de gypse et le nombre de moles de yeelite. Le rapport $\bar{S}/A$ correspond au rapport entre les sulfates (SO_3) et les aluminates (Al_2O_3). Cependant, ces deux rapports restent peu utilisés, la plupart des auteurs différenciant leurs mélanges en utilisant des pourcentages massiques.

Nous avons décidé dans le cadre de nos travaux de différencier les mélanges étudiés en utilisant le rapport n . En effet, comme cela sera mis en avant dans les paragraphes suivants, selon la proportion d'anhydrite ou de gypse et celle de yeelite, des réactions d'hydratation différentes du clinker sulfoalumineux vont avoir lieu, entraînant des différences de propriétés.

Deux types de clinker sont étudiés dans la littérature, ceux pour lesquels la proportion de bélite est élevée, supérieure à 30%, et ceux pour lesquels elle est plus faible. Le rapport *eau/ciment* est également étudié dans plusieurs articles. Le Tab. 1.11 reprend une partie des études de la littérature avec les mélanges étudiés au travers des rapports n et e/c . Les rapports n des compositions ont été calculés à partir des données des articles.

Auteurs	Type de matériau	Rapport n	Rapport e/c	Remarques
Alaoui <i>et al.</i> [13]	Béton	2,93 à 4,86	0,66 à 0,69	Ajout de gypse
Beretka <i>et al.</i> [30]	Pâte de ciment	2,24	0,2 à 0,7	Présence de $C_5S_2\bar{S}$ en quantité variable, de 18 à 77%
Bernardo <i>et al.</i> [31]	Mortier	1,57	0,5	Présence de $C_{12}A_7$
Janotka <i>et al.</i> [80]	Mortier	4,68 à 5,49	0,5	Environ 60% de bélite
Kapralik et Hanic [81]	Pâte de ciment	0,00 à 3,00	10	Ajout de gypse
Kasselouri <i>et al.</i> [82]	Pâte de ciment	4,42	0,4	Environ 47% de bélite
Pera et Ambroise [104]	Béton	0,60 à 2,30	0,44 à 0,48	Ajout de phosphogypse
Peysson <i>et al.</i> [105]	Pâte de ciment	1,66 à 2,84		Ajout de phosphogypse
Sherman <i>et al.</i> [115]	Pâte de ciment	2,24	0,4	Ajout d'additions minérales
Sudoh <i>et al.</i> [119]	Mortier	0,22 à 5,69	0,65	

TAB. 1.11 – Mélanges de clinker sulfoalumineux et de gypse ou d'anhydrite étudiés dans la littérature

Hormis pour les études de Sudoh *et al.* [119] et d'Alaoui *et al.* [13], les rapports n étudiés sont relativement faibles ($n \leq 3$), lorsque la proportion de bélite dans le clinker n'est pas importante. En effet, dans la littérature il est souvent fait référence à l'expansion de ces matériaux lorsque l'ajout de gypse est important, donc lorsque le rapport n est élevé. Cependant, cela reste peu étudié, ne permettant pas de donner une valeur précise du rapport n à partir duquel l'expansion apparaîtrait. Certains auteurs comme Beretka *et al.* [30] ont observé de l'expansion. Ils ont ainsi observé une expansion amenant à une chute des résistances en compression, pour un rapport n de 2,24, dans le cas où la quantité de spurrite $C_5S_2\bar{S}$ dans le matériau était faible (yeelimite : spurrite = 3 : 1). Sudoh *et al.* [119] ont quant à eux observé de l'expansion pour les matériaux dont le rapport n est supérieur à 4,81.

La détermination de la proportion de gypse à partir de laquelle de l'expansion peut avoir lieu est donc importante puisqu'elle permet de mieux définir les propriétés envisageables pour ces matériaux. La propriété la plus couramment étudiée est la résistance en compression. En effet, les matériaux à base de clinker sulfoalumineux présentent des résistances en compression élevées au jeune âge du fait de l'hydratation rapide de la yeelimite. Une autre propriété qui a également été étudiée est la stabilité dimensionnelle.

1.2.3 Bilan environnemental du ciment sulfoalumineux. Comparaison avec un ciment Portland

Les propriétés du ciment sulfoalumineux présentées dans la littérature montrent l'intérêt de ce matériau pour ses résistances en compression élevées au jeune âge. Ce matériau, comme indiqué précédemment, présente également un intérêt environnemental. Son bilan environnemental est donc décrit en présentant d'une part son bilan énergétique et d'autre part ses émissions de CO_2 .

1.2.3.1 Bilan énergétique

La quantité d'énergie nécessaire à la clinkérisation des clinkers sulfoalumineux est plus faible que celle nécessaire pour le clinker Portland, 3,305 GJ/t contre 3,845 GJ/t [106]. En effet, l'alite est formée à environ 1450°C alors que la bélite est formée à environ 1200°C [101]. Cette température inférieure permet au rendement d'être augmenté de plus de 20% et à la consommation de charbon d'être diminuée de 15% en comparaison du ciment Portland [101].

La quantité d'énergie nécessaire au broyage est également plus faible, 162 à 180 MJ/t pour le clinker Portland contre 72 à 108 MJ/t pour le clinker sulfoalumineux [79]. Cette dépense d'énergie est considérée comme la plus importante dans la production du ciment [78] puisque le broyage du ciment, tous types de ciments confondus, a une consommation moyenne comprise entre 133 et 183 MJ/t selon le procédé de broyage utilisé. Elle peut donc atteindre jusqu'à 72% de la quantité d'électricité moyenne consommée par tonne de ciment. En effet, la consommation électrique relative à la production de ciment varie entre 255 et 574 MJ/t de ciment [78].

L'énergie totale économisée en utilisant les ciments riches en bélite est d'environ 16% en comparaison d'un ciment Portland [29, 107].

1.2.3.2 Émission de CO_2

L'amélioration des procédés industriels a permis de diminuer l'énergie thermique nécessaire à la fabrication du ciment [114]. De ce fait, la quantité de CO_2 libérée pendant

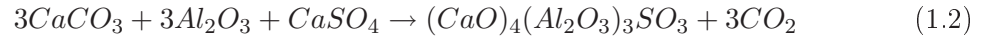
la fabrication a été diminuée. Mais la composition du ciment n'ayant pas été radicalement changée, la quantité de $CaCO_3$ à être décarbonatée est restée similaire.

Le Tab. 1.12 permet une comparaison des émissions de dioxyde de carbone lors de la formation des principales phases du ciment sulfoalumineux et du ciment Portland.

Composé du ciment	CO_2 émis kg/kg fabriqué
C_3S	0,578
$\beta - C_2S$	0,511
$C_{12}A_7$	0,381
$C_4A_3\bar{S}$	0,216

TAB. 1.12 – CO_2 émis lors de la formation des différentes phases [13]

La réaction de formation de la yeelite correspondant aux données du Tab. 1.12 est



Dans le cas du ciment Portland, la phase principale est l'alite (C_3S) et dans le ciment sulfoalumineux de calcium la yeelite ($C_4A_3\bar{S}$). Les données du tableau montrent que les rejets de CO_2 sont plus de deux fois inférieurs pour la yeelite que pour l'alite.

Les niveaux de CO_2 émis durant la fabrication des ciments à base de yeelite sont donc inférieurs à ceux émis pour les ciments Portland. Le total des émissions de CO_2 de la fabrication du ciment peut être réduit de 10% en fabriquant du ciment sulfoalumineux plutôt que du ciment Portland [107]. La comparaison d'un béton Portland CEMI et de deux bétons sulfoalumineux différents (avec des proportions de gypse différentes) montrent que les émissions de CO_2 lors de la fabrication des clinkers de ces bétons sont jusqu'à 36% inférieures pour les bétons sulfoalumineux [13]. Les émissions de CO_2 les plus faibles sont obtenues pour le béton sulfoalumineux ayant la quantité la plus importante de gypse [13].

1.3 L'hydratation du ciment sulfoalumineux

Les ciments sulfoalumineux présentent donc un intérêt environnemental non négligeable, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques. La proportion de gypse dans le ciment va avoir une influence sur l'hydratation du ciment sulfoalumineux. Son hydratation est donc présentée après un bref rappel sur l'hydratation d'un liant hydraulique. Les hydrates principaux sont décrits ainsi que l'influence de la température sur l'hydratation.

1.3.1 Généralités sur l'hydratation d'un liant hydraulique

Le principe de l'hydratation des ciments a été avancé par Le Châtelier en 1887. Il consiste en un mécanisme de dissolution - précipitation. Lors de l'ajout d'eau au ciment, les produits anhydres passent progressivement en solution. Ces produits sont plus solubles que les produits d'hydratation finaux, ils vont donc sursaturer la solution et causer la précipitation des hydrates. La concentration des espèces en solution va alors diminuer, ce qui va entraîner un nouveau passage en solution des constituants anhydres. La cinétique de l'hydratation diminue avec l'accessibilité des phases anhydres au cours du durcissement. L'hydratation est généralement incomplète.

L'hydratation d'un ciment se décompose en plusieurs phases qui sont dans l'ordre [54] :

- Période initiale (quelques minutes), correspondant au premier effet thermique. Cette période est associée à un important dégagement de chaleur dû à la dissolution superficielle des anhydres. La solution est alors sursaturée par l'ettringite et les $C-S-H$.
- Période dormante (environ 5 heures). Durant cette période, le pH diminue ainsi que la quantité d'ions Ca^{2+} en solution. Ces diminutions ralentissent la dissolution des constituants. La solution est durant cette période sursaturée par la portlandite.
- Période de prise. La précipitation de la portlandite consomme les ions Ca^{2+} et OH^- , accélérant la dissolution des anhydres.
- Période de durcissement, correspondant au second effet thermique. Durant cette période intervient l'épuisement du gypse. L'ettringite réagit alors avec l'excès d'aluminates pour former du monosulfoaluminate.
- Période de ralentissement (après 15 heures). Les grains de ciment se recouvrent d'une couche d'hydrates de plus en plus épaisse, ce qui va ralentir la diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle.

Ces différentes étapes sont liées au dégagement de chaleur et sont résumées dans le schéma de la Fig. 1.2.

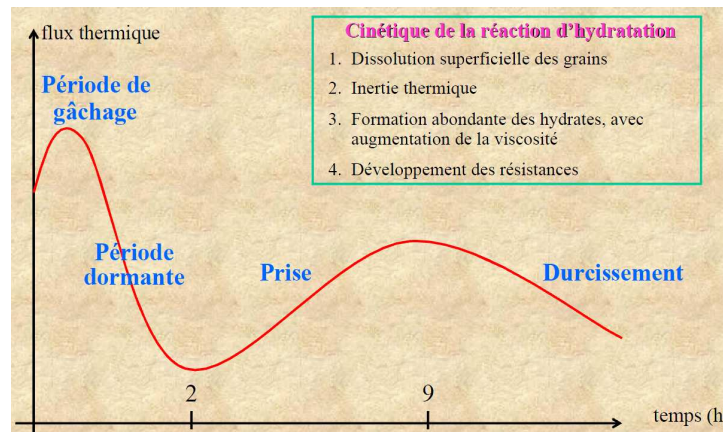


FIG. 1.2 – Courbe calorimétrique de l'hydratation du ciment [54]

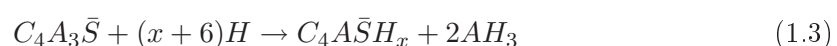
1.3.2 Réactions d'hydratation des principales phases du clinker sulfoalumineux

Le clinker sulfoalumineux est composé principalement de yeelimite, de bélite et d'anhydrite. Les réactions d'hydratation de la yeelimite et de la bélite sont donc présentées.

1.3.2.1 Réactions d'hydratation de la yeelimite

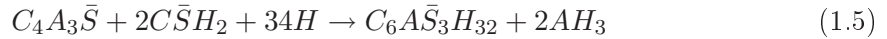
Les propriétés des ciments sulfoalumineux sont liées à l'hydratation de la yeelimite [30]. Hanic *et al.* [76] ont étudié l'hydratation de la yeelimite en fonction des phases présentes dans le milieu et susceptibles de réagir avec elle.

Système yeelimite et eau



Cette réaction dure 72 heures à température ambiante (25°C). La valeur de x , qui correspond au nombre de molécules d'eau de l'hydrate $C_4A\bar{S}H_x$ a été déterminée par diffractométrie des rayons X sur poudre. L'hydrate $C_4A\bar{S}H_x$ est en fait un mélange de trois hydrates $C_4A\bar{S}H_{10}$, $C_4A\bar{S}H_{12}$ et $C_4A\bar{S}H_{15}$ dont les angles de diffraction de la raie principale (d_{hkl}) sont 8,25, 8,92 et 10,34 *Angstrom*.

Système yeelimite, gypse et eau

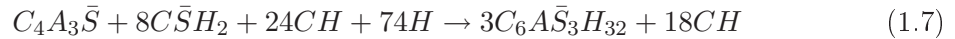
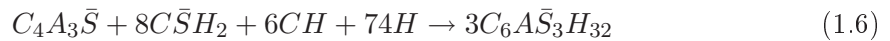


La cinétique d'hydratation de la yeelimite est plus importante lorsque du gypse est présent. En effet, alors que le temps de demi-réaction correspondant à l'équation (1.3) est de 29,6 heures, ceux des équations (1.4) et (1.5) sont respectivement de 6,2 heures et de 6,6 heures. L'avancement de ces deux réactions ((1.4) et (1.5)) est défini avec une période lente d'induction, typique du processus de cristallisation. Cette période est due à la formation de petits nucléis.

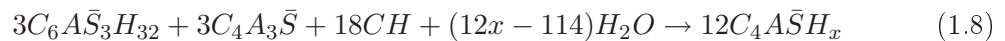
Les grains de $C_4A_3\bar{S}$ ont été observés en microscopie électronique. Lorsqu'ils sont en contact avec l'eau, ils produisent rapidement, par réaction topochemique, un film fin de produits hydratés à leur surface. Ce film empêche donc la formation d'autres produits hydratés. Une fois que la couche mince en surface est percée, l'hydratation s'accélère et les produits hydratés croissent sur les grains de yeelimite, perpendiculairement à la surface de ces grains.

Le taux des réactions d'hydratation et de cristallisation des produits hydratés augmente de zéro à un maximum puis diminue jusqu'à zéro. Pour ces trois réactions d'hydratation ((1.3), (1.4) et (1.5)), la croissance des nucléis est tridimensionnelle, avec une nucléation instantanée en surface.

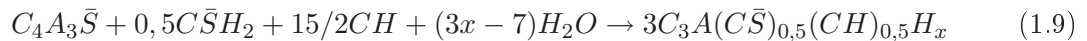
Système yeelimite, gypse, chaux et eau



Le temps de demi-réaction de l'équation (1.6) est de 57 heures, alors que la réaction (1.7) dure 6 heures. L'équation (1.6) se produira donc lorsque la quantité de chaux ne sera pas suffisante pour que la réaction correspondant à l'équation (1.7) ait lieu. Après 6 heures, la réaction stoppe, le gypse ayant été entièrement consommé. Les phases alors présentes dans le matériau sont l'ettringite et les phases anhydres, yeelimite et chaux, n'ayant pas réagies. Ces deux dernières phases réagissent ensemble dans un deuxième temps selon la réaction



La valeur de x , correspondant aux molécules d'eau de l'hydrate $C_4A\bar{S}H_x$, est d'environ 12. Le composé obtenu est donc un monosulfoaluminate de calcium hydraté.



Le temps de demi-réaction de l'équation (1.9) est de 10 minutes.

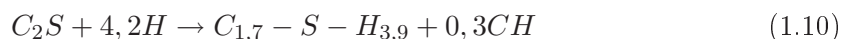
Le produit obtenu se décompose à 347°C en phases amorphe et cristalline $Ca(OH)_2$. Cette décomposition est détectable par diffractométrie des rayons X sur poudre. Entre 447°C et 527°C a lieu la déshydroxylation de $Ca(OH)_2$. Cette réaction est rapide quand x prend la valeur 15. Dans le système réel où la proportion de phase solide par rapport à l'eau est inférieure (0,4-0,5), les taux de réactions sont différents. En effet, dans l'étude de Hanic *et al.* [76], l'eau a été introduite en excès pour permettre une hydratation totale. Le mécanisme de réaction qu'ils ont mis en avant est préservé. Cependant, les taux de réactions dans un système réel peuvent être plus lents, des produits intermédiaires d'hydratation et des phases quaternaires d'hydrates plus faibles peuvent alors exister dans les systèmes hydratés.

Conclusion

Les résultats avancés par Hanic *et al.* [76] permettent de connaître la cinétique des réactions d'hydratation avec leurs temps de demi-réaction. Ainsi, la réaction de formation de l'ettringite à partir de la yeelimite et du gypse a un temps de demi-réaction d'environ 6 heures. Elle est donc la plus rapide lorsque le système ne comporte pas de chaux. En présence de chaux c'est la réaction d'hydratation ((1.8)) qui est la plus rapide avec un temps de demi-réaction de 10 minutes, dans le cas où le système comporte 38 moles d'eau. Dans les conditions réelles, ce temps de demi-réaction est plus élevé.

1.3.2.2 Réactions d'hydratation de la bélite

La bélite est une phase qui est présente dans le clinker Portland. Dans le cas du clinker sulfoalumineux, l'hydratation va se produire de la même manière que dans les matériaux à base de Portland, selon la réaction



Cette hydratation sera plus lente que l'hydratation de la yeelimite et ne deviendra significative qu'après un temps long d'hydratation [101]. Une faible quantité de bélite sera hydratée après 7 jours d'hydratation. Après 28 jours, seulement 5 à 40% de la bélite sera hydratée [82, 119, 126]. Le taux d'hydratation de la bélite augmente généralement avec l'augmentation de la quantité de sulfates dans le ciment [126]. La phase $C-S-H$ formée par l'hydratation de la bélite est principalement responsable de la résistance à long terme des pâtes de ciment durcies [101].

1.3.3 Les hydrates principaux

Les produits d'hydratation du ciment sont classés en groupes. Les cinq principaux groupes sont les suivants :

- AFm (groupe cristallin) : $C_x(A/F)_yZ.H_n$ avec Z le sulfate ($\bar{S}$), le carbonate (C) ou le silicate (S) ;
- AFt (groupe cristallin) : $C_x(A/F)_yZ_3.H_n$;
- Hydroxyde de calcium ;
- Hydrates d'aluminate de calcium ;
- Hydrates de silicate de calcium (groupe cristallin).

Les hydrates principaux des matériaux étudiés sont l'ettringite et la gibbsite. Ils sont tour à tour présentés avec leur formation, leurs propriétés et leur stabilité.

1.3.3.1 L'ettringite

Structure de l'ettringite

L'ettringite appartient au groupe AFt alors que le groupe AFm comprend le mono-sulfoaluminate. Sa structure cristalline fut établie par Banister en 1936 puis rectifiée par Moore et Taylor en 1970 [95]. Elle est représentée sur la Fig. 1.3.

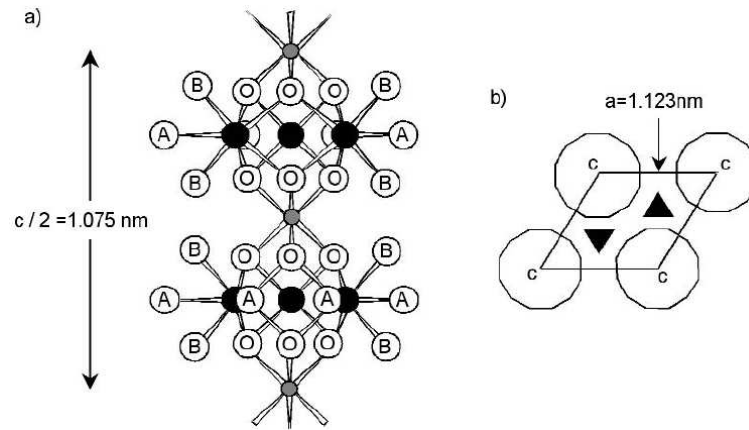


FIG. 1.3 – Structure du cristal d'ettringite [95] : (a) Une partie de la colonne, dans l'axe de projection (1120). Les symboles A et B représentent l'atome O d'une molécule H_2O et les cercles avec O représentent les atomes O des groupes OH. Les atomes Al et Ca sont indiqués par des cercles noirs de petite taille et de plus grande taille. (b) Projection selon le plan ab. Les polygones et les triangles représentent respectivement les colonnes et les chaînes.

L'ettringite est composée de 4 colonnes $Ca_6[Al(OH)_6]_2 24H_2O^{6+}$ orientées parallèlement à l'axe c, entre les colonnes se trouve $[SO_4] 32H_2O^{6-}$ qui assure la neutralité de la structure. Les colonnes sont en fait quasi-cylindriques, composées d'octaèdres $Al(OH)_6^{3-}$ disposés sur l'axe c et liés par des groupes de $3Ca^{2+}$. Chaque calcium est octocoordonné par 4 molécules d'eau et 4 ions hydroxyles [53].

Formation et morphologie

La formation de l'ettringite a lieu en deux étapes [52] : la formation et la nucléation. Sa formation implique un procédé de solubilisation - précipitation. Elle dépend de la concentration en ions hydroxyles dans la solution ou de la concentration en ions calcium de la solution [28].

Lorsque la solution est fortement sursaturée par la chaux, de l'ettringite microcristalline se forme [28]. Les cristaux formés sont fins, prismatiques ou granulaires, ils se situent autour des particules d'aluminium, à l'intérieur de la solution poreuse [52]. Dans ce cas, l'ettringite peut provoquer de l'expansion [28].

Lorsque la solution est faiblement sursaturée, l'ettringite est sous forme de grands cristaux [28] également décrits comme des aiguilles [52]. Ils sont largement dispersés dans la solution poreuse et la solution interstitielle. Cette condition est défavorable à l'apparition d'expansion [28].

L'ettringite est donc l'un des principaux hydrates résultant de l'hydratation de la yeeli-

mite. Sa formation complète lorsque la réaction est dans les proportions stoechiométriques, équation (1.5), nécessite un rapport eau sur solide (e/s) élevé [30]. D'après Mehta, ce rapport a une influence sur la morphologie de l'ettringite dans les pâtes hydratées [94]. Slender va également dans ce sens car selon lui les cristaux d'ettringite se forment seulement dans les pâtes avec un rapport e/s vraiment élevé, c'est-à-dire suffisant pour que l'hydratation du clinker sulfoalumineux soit totale. Et lorsque le rapport e/s est faible, l'ettringite se forme en cristaux prismatiques courts [94].

Types d'ettringite

Pour le système Portland, quatre types d'ettringite ont été identifiés selon la façon dont elle est formée [108] :

de formation primaire : Produit normal de l'hydratation des ciments, elle se forme par réaction du régulateur de prise (gypse, hémihydrate, anhydrite) avec l'aluminate tricalcique (C_3A) des ciments Portland.

Les cristaux ont généralement un faciès aciculaire et sont répartis de manière homogène dans la pâte de ciment. Ils résultent de la précipitation à partir de la solution interstitielle du béton ou de la recristallisation de microcristaux d'ettringite et d'autres phases transitoires formées à la surface des grains de ciment lors de leurs mises en contact avec l'eau.

Ce type d'ettringite est rencontré dans les ciments sulfoalumineux où elle constitue l'hydrate principal à l'origine de la prise et du durcissement du matériau.

de formation secondaire pouvant provoquer de l'expansion : Due à l'action des sulfates apportés par le milieu extérieur ou due à un excès de sulfates internes. Dans ce cas l'ettringite se forme dans un matériau déjà durci, amenant l'apparition de contraintes et donc l'expansion du matériaux.

de formation secondaire ne provoquant pas d'expansion : L'ettringite est formée par dissolution et recristallisation d'ettringite préexistante dans les bétons soumis à un environnement humide. Elle cristallise dans les espaces libres à partir de la solution interstitielle ou à faveur d'une percolation d'eau dans le matériau poreux ou fissuré. Le processus intervenant est celui du mûrissement d'Ostwald au cours duquel les petits cristaux ont tendance à se développer afin de diminuer leur énergie superficielle. Elle ne possède pas de caractère expansif mais peut accompagner des phénomènes d'expansion.

de formation différée, consécutive à une augmentation de température, pouvant provoquer ou non de l'expansion. L'augmentation de la température augmente la solubilité de l'ettringite. Dans ce cas, si l'ettringite existe déjà dans le matériau, elle peut se décomposer pour se recristalliser lors de la diminution de la température. Cela peut également retarder la précipitation de l'ettringite, dans ce cas en précipitant par la suite dans un matériau durci, elle peut être à l'origine d'expansion.

Stabilité de l'ettringite

La description des types d'ettringite fait apparaître que cet hydrate peut être à l'origine de l'expansion des matériaux. En effet, cela va dépendre en partie de la stabilité de l'ettringite selon son environnement.

Cette stabilité va dépendre de deux facteurs principaux qui sont la température de cure

ou la température dégagée par l'hydratation du matériau et les alcalins présents dans le milieu.

Entre 5 et 20°C, l'ettringite va être la phase la plus stable thermodynamiquement des hydrates de sulfoaluminate de calcium [25, 61, 65, 67]. Lorsque la température augmente, le monosulfoaluminate devient au fur et à mesure de plus en plus stable au détriment de l'ettringite [61, 67]. À 80°C, le monosulfoaluminate est la phase la plus stable [65]. Ainsi selon Clark [46], la quantité maximale d'ettringite est formée entre 40 et 60°C alors que pour la phase AF_m , ce sera lorsque l'hydratation se déroulera entre 80 et 90°C. En condition sèche, l'ettringite est donc stable jusqu'à 65°C [93]. Cependant, en condition humide, certaines études suggèrent que l'ettringite pure peut être stable jusqu'à 100°C [116].

La présence d'alcalins augmente le pH de la solution poreuse, ce qui va favoriser la présence de monosulfoaluminate plutôt que d'ettringite [123]. En effet, d'autres auteurs ont mis en évidence que l'augmentation de la quantité d'alcalins retarde la formation de l'ettringite [36], en augmentant la solubilité de cette phase [50]. Ceci est en accord avec la diminution de la chaleur totale de la réaction qui est observée lorsque la quantité d'alcalins est augmentée [47]. L'ettringite coexiste avec le monosulfoaluminate à partir d'un pH de 11,6. Quand le pH diminue, le monosulfoaluminate disparaît et des hydrogarnets (C_3AH_6) apparaissent à pH 10,7. Pour un pH inférieur à 10, l'ettringite se décompose en hydrogarnets et en gypse [116]. Les valeurs de pH auxquelles l'ettringite est stable diffèrent selon les auteurs. Ainsi, selon Shimada *et al.* [116], différents auteurs indiquent que cette phase est stable dans le domaine de pH de 10,6 à 13 alors que Shimada *et al.* [116] donnent une limite basse plus faible (10). Damidot et Glasser [51] donnent une limite haute du domaine de pH qui varie entre 12,5 et 13,23 avec l'augmentation de la quantité de Na_2O .

Plus la quantité d'alcalins en solution est importante, plus la température à laquelle l'ettringite est convertie en monosulfoaluminate est faible (à 30°C dans 0,2mol/l de $NaOH$ et à 60°C dans 0,08mol/l de $NaOH$) [66].

En conclusion, l'ettringite est la phase la plus stable dans le système $CaO - CaSO_4 - H_2O$ en condition ambiante. Ainsi, le monosulfoaluminate est métastable à 25°C, il se convertit en ettringite et en hydrogarnets [51, 116]. L'augmentation de la température et/ou du pH (obtenue par l'augmentation de la quantité d'alcalins) du système augmente la solubilité de l'ettringite et diminue celle du monosulfoaluminate favorisant la conversion d'ettringite en monosulfoaluminate [116]. La température critique qui contrôle la conversion réversible entre l'ettringite et le monosulfoaluminate est d'environ 70°C [116].

Les cristaux d'ettringite sont également plus ou moins stables selon leur taille. En effet, les petits cristaux sont thermodynamiquement moins stables que les plus grands [25], [123]. Cette différence de stabilité est attribuable à la plus grande aire surfacique des petits cristaux [123]. Ceux-ci vont donc se recristalliser en plus grands cristaux [25], dans les vides ou les fissures existants dans le matériau [123].

Cette instabilité de l'ettringite lors de l'augmentation de la température peut être à l'origine du phénomène de réaction sulfatique interne qui est développé ici.

Le phénomène de réaction sulfatique interne

Le phénomène de réaction sulfatique interne, couramment appelé formation différée d'ettringite, est rencontré dans le cas des matériaux à base de clinker Portland. Il a donc été étudié par de nombreux auteurs afin de déterminer les mécanismes d'hydratation à l'origine de ce phénomène.

En 2002, le groupe de travail RILEM s'est réuni et un consensus a été trouvé sur la définition et l'observation de ce phénomène [113]. Ainsi, la formation différée d'ettringite,

notée DEF en anglais, est une forme d'attaque sulfatique interne qui est induite par l'exposition du matériau à une température élevée. Il est donc préférable d'appeler la formation différée d'ettringite "attaque sulfatique interne induite par la température". Ce phénomène a donc lieu sans l'apport de sulfates de l'extérieur du matériau. La formation au jeune âge de l'ettringite dans un matériau dont la cure est à température ambiante est différée si le matériau est exposé à une température excessive pendant les premiers temps de la cure (c'est-à-dire à une température supérieure à 65°C). Cette température élevée peut être due à la cure ou à la température qu'atteint le matériau pendant son hydratation ou les deux.

Ce développement différé de l'ettringite peut, sous certaines conditions, conduire à l'expansion du béton. La probabilité que cela se produise est plus importante pour des ciments hautement réactifs, principalement pour les ciments contenant une grande quantité d'alcalins. Dans les bétons qui ont subi cette expansion, la formation d'ettringite au sein de la pâte de ciment et aux interfaces entre la pâte de ciment et les matériaux granulaires a lieu lorsque le matériau est exposé à un environnement humide. La simple présence d'ettringite dans les fissures ne peut pas être considérée comme un diagnostic. En effet, les fissures causées par d'autres mécanismes de dégradation peuvent également être remplies par de l'ettringite.

Les conditions nécessaires pour que ce phénomène se produise sont [113] :

- Une augmentation excessive de la température soit pendant le gâchage du béton, soit pendant l'hydratation, soit lors de la cure humide du béton, comme dans le cas des bétons préfabriqués.
- La présence de sulfates, d'aluminates et d'alcalins, provenant essentiellement du ciment et dans une moindre mesure des aggrégats ou de l'eau de gâchage.
- Un environnement humide, tous les cas de désordres étant apparus sur des sites exposés à l'eau, comme les traverses de chemin de fer, également au niveau des chevêtres.

L'expansion attribuée à ce phénomène a été en particulier étudiée par Brunetaud *et al.* [39]. Selon ces auteurs, l'expansion est négligeable pour une valeur inférieure ou égale à 0,04%. Une expansion à 700 jours supérieure à 0,2% est quant à elle considérée significative. Ils ont estimé que les premières fissures visibles en surface du béton apparaissaient pour une expansion de 0,1%. Escadeillas *et al.* ont quant à eux estimé l'apparition de fissures visibles à l'oeil, pour une expansion de mortiers d'environ 0,15% [59].

1.3.3.2 La gibbsite

Description

La gibbsite, $Al(OH)_3$, est l'un des principaux polymorphes des hydroxydes d'aluminium. Chaque ion Al est lié à 6 hydroxyles et chaque hydroxyle est lié à deux Al [129]. Elle se retrouve sous forme de cristaux hexagonaux, agglomérés. Chaque cristal a un diamètre de $5\mu m$. La croissance du cristal intervient par extension dans le plan de la couche et par empilement vertical de ses couches. Il en résulte la présence de différents hydroxyles liés, ayant différentes affinités de protons et différentes densités de site.

Formation à partir de l'alumine

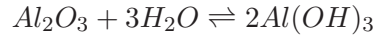
En présence d'eau, les hydroxydes d'aluminium sont thermodynamiquement plus stables

que l'alumine. En effet, dans ce cas l'alumine se dissout, la solution devient supersaturée et l'hydroxyde apparaît alors par précipitation.

Deux mécanismes [41] peuvent expliquer la formation d' $Al(OH)_3$ à partir d' $Al_2O_3\gamma$:

- L'hydratation de la surface de l'alumine au travers de l'hydrolyse de surface des liaisons $Al - O$.
- La dissolution de l'alumine suivie de la précipitation.

Deux polymorphes peuvent se former selon l'équation d'hydratation suivante [41] :



Le produit formé est alors la bayerite ou la gibbsite, selon les conditions environnementales.

Du point de vue thermodynamique, la gibbsite est le polymorphe le plus stable. En effet, sa solubilité est plus faible que celle de la bayerite. Du point de vue du pH [41] :

- À pH acide, la gibbsite est prédominante.
- À pH neutre ou basique, la bayerite prédomine. Effectivement, à ces pH le taux de germination, qui peut être relié à l'apparition de l'aluminium en solution, est supérieur à celui à plus faible pH. Le produit obtenu est alors la bayerite qui est favorisée par la cinétique de la réaction.

Les résultats expérimentaux et les calculs thermodynamiques divergent en deux points [41]. La formation d' $Al(OH)_3$ n'est pas détectée après l'hydratation à pH inférieur à 5 alors que l'alumine devrait être thermodynamiquement instable sur tout le pH. La formation préférentielle de la bayerite, le polymorphe le moins favorisé thermodynamiquement, peut seulement s'expliquer par la cinétique de formation.

La période dormante diminue avec l'augmentation de la température de cure. En effet, les pics attribués à la yeelimite et au gypse en diffractométrie des rayons X ont une intensité qui diminue de plus en plus rapidement avec la température, indiquant leur consommation dans les réactions d'hydratation [131].

Déshydratation

La déshydratation de la gibbsite est un procédé réversible. Il a été suivi par analyses thermiques, Fig.1.4.

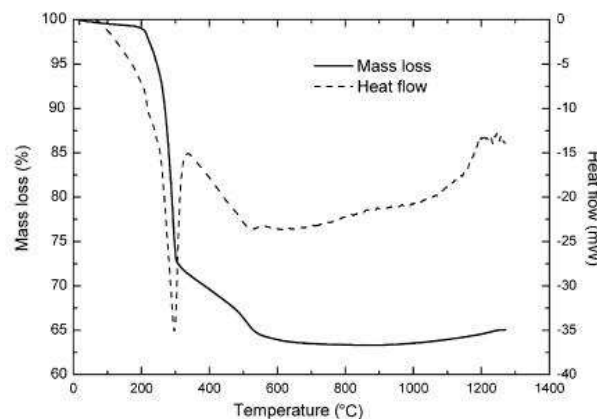


FIG. 1.4 – Courbes d'analyses thermiques de la gibbsite [129]

Les différentes étapes observées sont les suivantes [129] :

- Entre 20 et 210°C, perte de l'eau libre.
- Entre 210 et 295°C, pic endothermique et perte de masse de 23%, associés au départ de deux molécules d'eau du cristal.
- À environ 340°C, pic exothermique pouvant correspondre à la formation de boehmite.
- Jusqu'à 530°C, le procédé de perte d'eau continue mais de manière beaucoup plus faible. À 530°C, toute l'eau du cristal est perdue et le procédé de perte de poids s'arrête presque.
- À environ 550°C, pic exothermique pouvant indiquer la transformation de la phase en alumine.

Stabilité

Certains oxydes et les hydroxydes d'aluminium peuvent se dissoudre en milieu acide ou alcalin. La dissolution dépend du temps d'équilibre et du pH [129]. La concentration de l'aluminium dissous (en mol/l) peut s'exprimer comme

$$[Al_{dis}]_{tot} = - \int_0^t \gamma_H(pH) dt$$

où $\gamma_H(pH)$ est le taux de dissolution en mol/s . Le produit de solubilité de la gibbsite est de 8,79 à 25°C.

1.3.4 Hydratation du mélange clinker sulfoalumineux - gypse

Dans un premier temps, les mécanismes d'hydratation de ces mélanges sont indiqués tels qu'ils sont présentés dans la littérature. Par la suite, l'évolution de la chaleur d'hydratation est présentée. Enfin, l'impact de la température sur cette hydratation est présenté.

1.3.4.1 Mécanisme d'hydratation

Le mécanisme d'hydratation du ciment sulfoalumineux a été étudié par Zhang et Glasser [131]. Leurs conclusions sont résumées dans ce paragraphe.

Ces auteurs se sont intéressés à l'hydratation du ciment sulfoalumineux dans les premières 24 heures de son hydratation. Le ciment qu'ils ont étudié est un mélange de 83% d'un clinker nommé clinker LG et de 17% de gypse. Sa composition élémentaire est indiquée dans le Tab.1.13.

Composé	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	Perte
Pourcentage	8,08	24,56	3,62	41,1	2,86	14,5	1,50	3,15

TAB. 1.13 – Ciment composé de 83% de clinker LG et de 17% de gypse, utilisé par Zhang et Glasser [131]

Cette étude a été menée sur des pâtes de ciment mises en œuvre à température ambiante avec un rapport e/c de 0,44. Les techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour le suivi de l'hydratation sont la calorimétrie, la diffractométrie des rayons X, la microscopie électronique à balayage et les mesures de porosité au mercure. Avec ces techniques, ils ont suivi l'apparition des différentes phases au cours des premières heures d'hydratation.

Quand l'hydratation commence, la yeelimite est présente sous forme de cristallites de diamètre de l'ordre du micromètre comprenant une matrice de fins grains de la phase mineure bélite-ferrite. La réactivité des composés du ciment sulfoalumineux est dans l'ordre décroissant : la yeelimite, la bélite, la ferrite. Dans les premiers temps, l'ettringite cristallise et l'eau liquide est encore abondante. La nucléation de l'ettringite a lieu sur les grains de clinker et non sur le gypse. Les cristaux d'ettringite croissent rapidement pour former un squelette. Cette étape est associée à une perte de plasticité physique de la pâte et à une augmentation de l'isolement de l'eau restante dans les cavités irrégulières du squelette, de l'ordre du micromètre. Ainsi après 3 heures, l'ettringite est sous forme de cristaux de 3 à 5 μm de longueur.

Après 6 heures, les particules d'ettringite fusionnent et se joignent à la pâte de ciment. D'après la diffractométrie des rayons X, des hydrates d'alumine (AH_3) sont présents sous forme de gel. Ceci est difficile à visualiser en microscopie électronique à balayage. En effet, ces hydrates ont un faible coefficient de rétrodiffusion. De même la qualité des images est dégradée par la présence de porosité ouverte durant les premières heures d'hydratation.

Après 8 heures, des produits de morphologies amorphes remplissent les vides entre les cristaux d'ettringite. Le produit obtenu est donc un mélange d'ettringite, d'hydrates d'alumine (AH_3), de phases de type AFm et de silicates de calcium hydratés ($C-S-H$). Ce mélange contribue à densifier la pâte et augmenter la résistance de celle-ci en infiltrant et en remplissant le squelette d'ettringite initialement formé. Les silicates de calcium hydratés se forment loin de la bélite ce qui d'après Zhang et Glasser [131] est probablement dû au transport des ions et à la précipitation de ces phases à partir de la phase aqueuse. Les ions aluminium et silicium restent relativement immobiles.

Le squelette d'ettringite formé est rempli par un mélange d'ettringite, de silicates de calcium hydratés ($C-S-H$), de monosulfoaluminate de calcium et d'hydrates d'alumine (AH_3 , initialement du gel remplacé après 12 à 24 heures par de la gibbsite). Deux sortes de pâte sont observées : poreuse, partiellement remplie avec de l'ettringite aciculaire ou prismatique et dense, remplie avec un mélange d'ettringite et de produits colloïdaux. La diffusion et le transport à travers la solution sont lents, l'attaque directe sur les grains de clinker devient au fur et à mesure le mode dominant d'hydratation [131].

Le schéma de la Fig.1.5 résume la situation lorsque l'hydratation commence puis quand la première période d'hydratation est terminée.

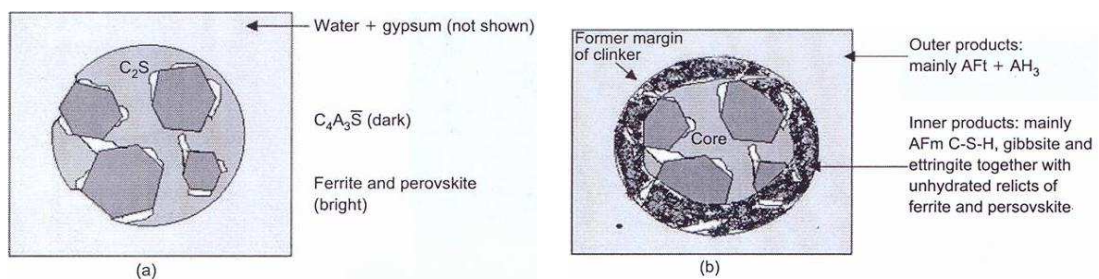


FIG. 1.5 – Hydratation d'un grain typique de clinker CSA (a) quand l'hydratation commence, (b) à la fin de la première période d'hydratation [131]

Le schéma de la Fig.1.6 résume le processus d'hydratation de la pâte de ciment sulfoalumineux.

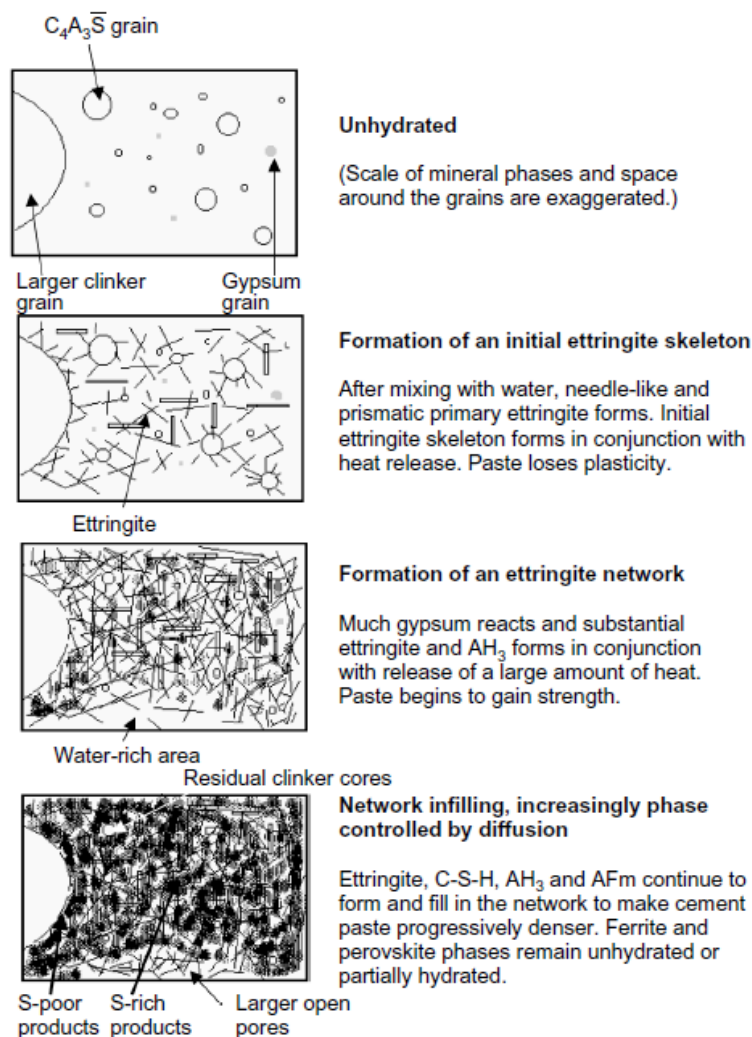


FIG. 1.6 – Schéma du processus d'hydratation du ciment CSA à 25°C [131]

Comme indiqué précédemment, l'étude de Zhang et de Glasser [131] sur l'hydratation d'un ciment sulfoalumineux a été menée sur un système dont le rapport e/c est de 0,44. Dans le cas de leur système, l'hydratation totale correspond à un rapport e/c de 0,45 à 0,50 dépendant du mécanisme d'hydratation considéré. Ils sont donc dans un régime déficitaire en eau où l'hydratation cesse avant que le clinker ne puisse être consommé entièrement.

1.3.4.2 Comportement calorimétrique du ciment sulfoalumineux : évolution de la chaleur d'hydratation

Les variations de chaleur dégagée au cours de l'hydratation du ciment sulfoalumineux ont été suivies et décrites par Zhang et Glasser [131], voir Fig. 1.7.

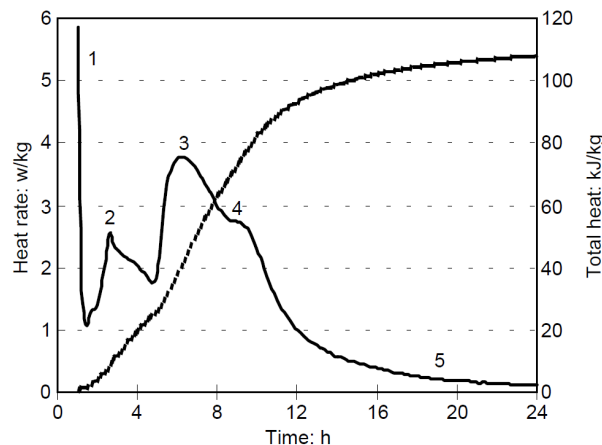


FIG. 1.7 – Évolution de la chaleur d'hydratation dans les 24 premières heures pour une pâte de ciment composée de 83% de clinker LG et 17% de gypse, avec un rapport e/c de 0,44 conservée à 25°C [131]

Dans les premières heures, une diminution rapide de la chaleur est observée (numéro 1 de la Fig. 1.7). Elle est associée à la réaction rapide des fines de clinker et à la couche protectrice d'hydrates recouvrant les surfaces du clinker. Par la suite, une diminution de chaleur entre 2 et 4 heures à 25°C est observée (après le numéro 2 de la Fig. 1.7). Elle correspond à une période de réaction lente. Entre 4 et 8 heures, la chaleur dégagée diminue (après les numéros 3 et 4 de la Fig. 1.7). Ceci s'explique par un épuisement double de l'aluminate tétracalcique anhydre et de l'eau disponible, associée à une rigidification de la matrice cimentaire. Ainsi, à 20 heures, le matériau ne dégage pratiquement plus de chaleur (numéro 5 de la Fig. 1.7). En effet, après 12 heures, le taux d'hydratation ralentit. L'évolution importante de la chaleur est donc observée entre 2 et 12 heures.

1.3.5 Effet de la température sur l'hydratation

L'influence d'un échauffement sur l'hydratation de pâte de ciment sulfoalumineux a été examinée par Ogawa et Roy [103] à l'aide d'analyses thermiques couplées à des caractérisations par diffractométrie des rayons X. Ils ont étudié l'influence des conditions de cure (température et durée) sur les hydrates formés. Pour ces travaux, la cure a été réalisée à 27°C et 60°C et elle a duré une demi-journée et 7 jours.

Alors que l'ettringite, visible dans les premières heures de l'hydratation du matériau à 27°C, correspond à de petits cristaux (environ $1\mu m$) de formes irrégulières, formés le long des particules de yeelimite, pour des cures de la même durée, mais à des températures de 45 et 60°C, l'ettringite qui est observée est sous forme d'aiguilles. En effet, la cinétique d'hydratation est plus importante pour un matériau dont la cure se déroule à une température plus élevée.

Les courbes d'analyses thermiques différentielles qui ont été réalisées sur les échantillons dont la cure s'est déroulée à 27 et à 60°C sont comparées sur la Fig. 1.8.

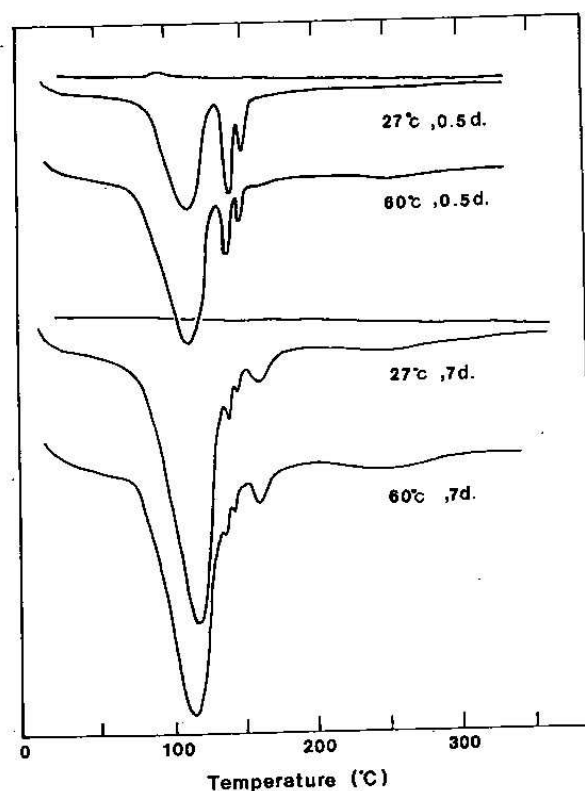


FIG. 1.8 – Courbes d’analyses thermiques différentielles réalisées sur des échantillons de $C_4A_3\bar{S}$ hydratés [103]

Les courbes obtenues sont proches. Dans les premiers temps (<1 jour), le principal pic de déshydratation de l’ettringite est observé à 110°C et les deux pics de déshydratation du gypse sont observés, à une température inférieure 150°C [103]. À 7 jours, les analyses thermiques montrent une augmentation de l’aire du pic d’ettringite et une diminution des pics de déshydratation du gypse. Deux autres pics apparaissent, un à 160°C et un proche de 250°C , la diffractométrie des rayons X permet de les identifier. Il s’agit du départ de molécules d’eau liées à l’ettringite avec différentes énergies de liaison.

Zhang et Glasser [131] ont également étudié l’influence de la température de cure sur l’hydratation de ces systèmes, selon les formulations décrites dans le paragraphe 1.3.4.1. Ils ont comparé l’hydratation de ces systèmes pendant les 24 premières heures, lors de cures à 25°C , 55°C et 85°C . Ils ont vérifié l’augmentation de la cinétique d’hydratation avec l’augmentation de la température en comparant l’avancement de la consommation des phases initiales. Cette évolution est représentée sur la Fig. 1.9.

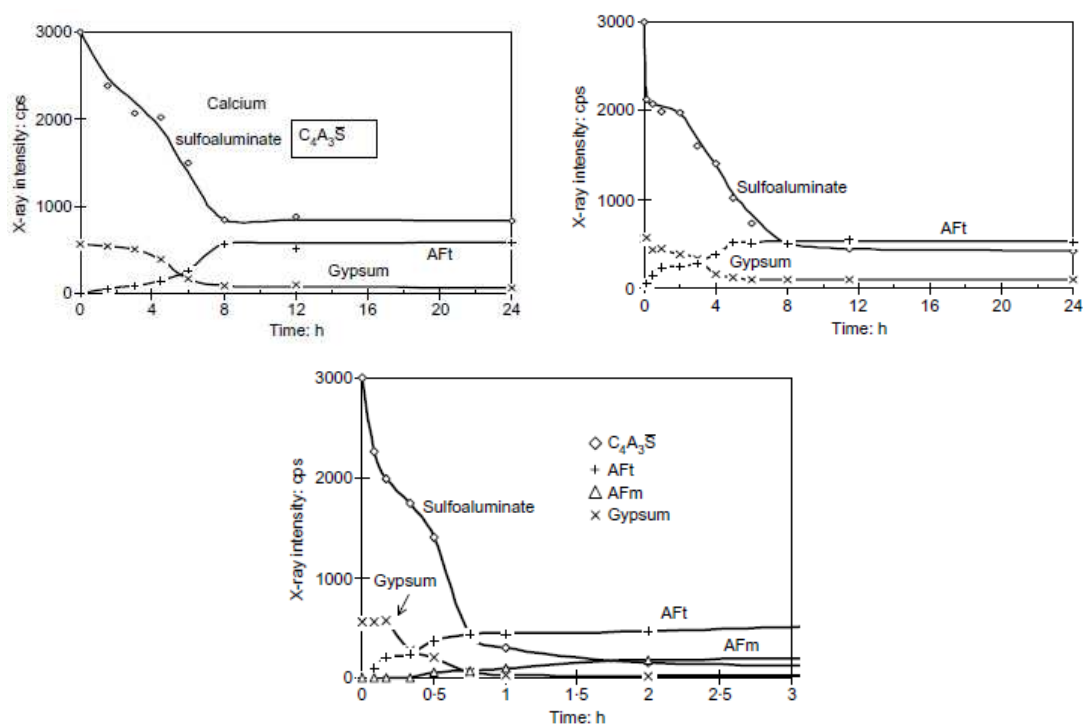


FIG. 1.9 – Évolution de l'intensité des raies principales de yeelite, de gypse, d'ettringite et de monosulfoaluminate, obtenue par diffractométrie des rayons X, à 25°C en haut à gauche, à 55°C en haut à droite et à 85°C en bas [131]

Ils ont également mis en avant que la température de cure influe sur la structure poreuse du matériau. Trois types de pores peuvent être observés dans les pâtes de ciment, sans prendre en compte les pores dus à des bulles d'air. Le premier type correspond aux pores larges, qui initialement étaient remplis d'eau. Le deuxième type correspond aux pores étroits entre les vides et les cristaux d'ettringite. Le troisième type correspond aux pores de toute petite taille formés par des produits ressemblant à du gel et qui remplissent partiellement les vides entre les cristaux d'ettringite. Avec l'augmentation de la température, le volume total des pores reste sensiblement le même, cependant plus la température est importante, plus les pores sont de type 1. La distribution des volumes de pores est représentée sur la Fig. 1.10.

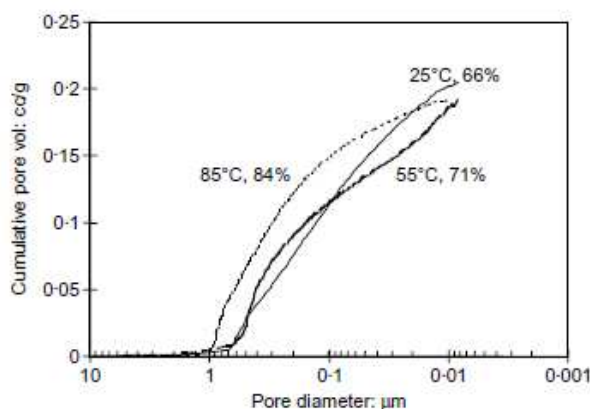


FIG. 1.10 – Distribution des tailles de pores cumulés pour des pâtes (e/c de 0,44) avec des cures de 24 heures à 25, 55 et 85°C. Le degré d'hydratation (%) a été estimé par Zhang et Glasser et indiqué le long des courbes [131]

1.3.6 Conclusion

L'hydratation a été décrite précisément pour un mélange clinker sulfoalumineux - gypse correspondant à 83% de clinker et 17% de gypse. Cependant, lors d'ajout de gypse plus important, l'hydratation n'a pas été décrite. Étant donné que l'expansion de ces matériaux se produit dans des matériaux contenant des proportions de gypse importante, celle-ci reste peu étudiée et expliquée.

1.4 Propriétés et applications du ciment sulfoalumineux

Les propriétés des ciments sulfoalumineux ont été étudiées dans la littérature. Les résultats qui ont été présentés portent sur les variations volumiques de ces matériaux. Ils portent également sur les propriétés mécaniques. Les résultats obtenus sur la durabilité de ces matériaux sont indiqués. Enfin, les propriétés qui sont à l'étude sont présentées.

1.4.1 Variations volumiques d'un ciment sulfoalumineux

Lors de l'hydratation et de la cure, le ciment change de volume. Ce changement peut s'avérer critique sous certaines conditions. Si ce changement de volume est négatif, on parle de retrait, à l'inverse, lorsqu'il est positif on parle d'expansion [23].

1.4.1.1 Retrait

Trois phénomènes de retrait sont visibles sur béton.

Le retrait thermique [110]

Son origine provient du dégagement de chaleur lors des réactions d'hydratation. Il peut provoquer des fissurations de peau par retrait empêché, selon l'épaisseur du matériau. En effet, au delà d'une certaine épaisseur du matériau, des gradients thermiques apparaissent entre la peau et le cœur, avec une température plus importante en cœur. Ces gradients thermiques engendrent donc des gradients de contrainte.

Le retrait endogène [33, 110, 99]

Ce retrait est dû à l'hydratation du ciment. Afin de l'étudier, le matériau doit être isolé de l'environnement pour éviter tout échange hydrique avec celui-ci. Il se décompose en trois phénomènes :

- La contraction de Le Chatelier, avant la prise, qui réside dans le fait que le volume absolu des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes absolus initiaux des matériaux (c'est-à-dire du ciment anhydre et de l'eau).
- Le retrait d'autodessiccation, après la prise, qui intervient au bout d'un certain temps d'hydratation. En effet, la contraction de Le Chatelier provoque des tensions capillaires des membranes à l'interface liquide/solide. Ce phénomène s'appelle l'autodessiccation et se traduit physiquement par une baisse de l'humidité relative interne du matériau, à l'origine d'un retrait global du matériau.
- Le gonflement chimique, qui reste mal expliqué. Il est visible dans certains matériaux où malgré la présence des deux retraits précédents, le matériau conservé en milieu scellé présente du gonflement.

Le retrait de dessiccation [110] [99]

Il est dû aux gradients hydriques dans le matériau et a lieu lorsque l'humidité relative du béton est supérieure à celle de l'air environnant. Dans ce cas, le matériau a une teneur en eau plus faible sur les bords du fait du séchage et se contracte.

La taille de l'éprouvette a donc de l'importance puisque la cinétique de perte d'eau dépend de l'échantillon. De ce fait, la variation d'humidité entraîne un gradient de contraintes pouvant conduire à de la fissuration de peau. En effet, les contraintes génèrent dans le matériau de la traction en peau et de la compression en cœur.

1.4.1.2 Expansion

Après une présentation succincte des mécanismes d'expansion pouvant être rencontrés dans les matériaux cimentaires, les mécanismes d'expansion associés à la formation d'ettringite sont présentés, cet hydrate étant l'hydrate principal des matériaux sulfoalumineux.

Les mécanismes d'expansion

Les mécanismes d'expansion peuvent varier d'un auteur à l'autre, voici ceux rencontrés le plus fréquemment [23, 101, 108] :

- **L'expansion due à la formation topochimique des produits de réaction.** Le principe est que la vitesse de dissolution des anhydres est inférieure à celle de cristallisation des produits d'hydratation. Ces derniers se forment donc à la surface des phases anhydres.
- **L'expansion due à la pression de cristallisation.** Elle provient d'une croissance orientée et anisotrope des produits d'hydratation. En effet, lorsque l'ettringite se forme par réaction topochimique à l'interface entre la phase anhydre et l'hydrate, les cristaux produits grandissent perpendiculairement à l'interface solide/liquide de départ. Cette croissance est également associée à une augmentation de la porosité. L'expansion externe peut avoir lieu sans apport d'eau environnante.
- **La théorie colloïdale du gonflement.** Les particules colloïdales d'ettringite, de surface spécifique très élevée et chargées négativement, attirent les molécules d'eau

polaires qui les entourent. La répulsion électrostatique provoque le gonflement. Le phénomène s'accompagne d'une très forte absorption d'eau. La formation de l'ettringite suit un processus de dissolution/précipitation dans un espace confiné, en présence de chaux.

- **L'expansion due à la pression osmotique.** Le produit d'hydratation forme une membrane semi-perméable autour des grains anhydres, celle-ci gêne la migration des ions entre le liquide en contact immédiat avec la surface et la solution. La différence de concentration des deux côtés de la membrane génère une différence de pression osmotique, ce qui peut produire alternativement des efforts internes et finalement une augmentation du volume externe de la pâte.

Nomenclature et mécanisme de gonflement associés à la formation d'ettringite

L'expansion associée à la formation d'ettringite n'est pas due à son eau liée, ni à la variation volumique de sa réaction de formation (cette variation étant négative) [55]. Ce phénomène de gonflement intervient à partir d'un certain temps de réaction. Ce gonflement volumique est constant même en présence de contrainte uniaxiale et dépend des constituants en présence. Pour expliquer ce phénomène, plusieurs théories ont été proposées [55]. Selon Ish-Shalem et Bentur, l'expansion latérale compense la réduction d'expansion axiale.

Le gonflement ettringitique peut être obtenu en mettant en jeu diverses réactions aboutissant à la formation d'ettringite. Le degré d'expansion varie, selon les cas, de 10 à 500%, ce cas extrême étant obtenu par Alunno Rossetti *et al.* [55] par conversion du monosulfoaluminate de calcium en ettringite en présence de gypse. Dans la plupart des études, on a utilisé comme système gonflant un mélange de sulfoaluminate de calcium synthétique, de chaux et de gypse selon les proportions stoechiométriques réactionnelles. Ce système, qui donne des degrés d'expansion linéaire de l'ordre de 10%, est à la base des ciments expansifs les plus utilisés.

L'expansion dépend en grande partie des conditions spécifiques dans lesquelles l'ettringite se forme [28], elle peut s'expliquer par plusieurs mécanismes [108] :

- **L'expansion peut être provoquée par la croissance des aiguilles d'ettringite.**

Lorsque la phase aqueuse est très fortement sursaturée par la dissolution du gypse, de la chaux et du sulfoaluminate anhydre, tous trois très solubles, l'ettringite se forme par réaction topochimique. Les aiguilles grandissent autour des grains, perpendiculairement à l'interface solide/liquide.

Dans le cas où l'ettringite se forme hors équilibre, il apparaît une pression de cristallisation sur les faces de croissance. Cette pression, qui explique l'expansion due à la cristallisation, est définie par l'équation :

$$p = \frac{RT}{V_s} \log \frac{C}{C_s}$$

où p est la pression de cristallisation, C est la concentration de l'ettringite dans la solution, C_s est la concentration de la solution à saturation, V_s est le volume molaire de l'ettringite, R est la constante universelle des gaz parfaits et T est la température. Cette pression dépend donc du taux de sursaturation de la solution.

– **L’expansion peut également s’expliquer par la théorie colloïdale.**

Les particules d’ettringite ont une taille de l’ordre du micromètre et donc une surface spécifique très élevée. Elles sont également chargées négativement et attirent les molécules d’eau polaires qui les entourent. La répulsion électrostatique provoque le gonflement du «gel» d’ettringite.

D’après Beretka *et al.* [30], le phénomène d’expansion est influencé par la composition chimique et par la finesse du ciment, par le rapport eau/solide (e/s), par le temps de cure, par la température et par l’humidité. Le type et la taille des granulats peuvent également jouer un rôle important.

Les ciments expansifs sont basés sur la formation d’ettringite. Néanmoins celle-ci ne produit pas systématiquement de l’expansion. Elle produit de l’expansion seulement dans les conditions suivantes [101] :

- Si elle se forme lorsque la pâte a atteint une certaine rigidité et une capacité à transférer les efforts d’expansion provenant de la formation d’ettringite.
- Si elle est formée par une réaction topochimique, elle est capable de produire des contraintes nécessaires à son expansion. D’après des études microscopiques, l’ettringite doit se former en surface de la phase aluminium anhydre et avoir une croissance orientée pour qu’il y ait de l’expansion. Dans le cas où elle est formée dans l’espace intergrains, elle ne provoque pas d’expansion, elle contribue au contraire aux propriétés mécaniques de la pâte durcie.

La concentration en hydroxyde de calcium dans la phase liquide a une influence sur l’ettringite et donc sur l’expansion :

- À forte concentration, l’ettringite précipite préférentiellement à la surface de la phase aluminium. En effet, les ions aluminates ne peuvent pas migrer rapidement de la phase servant de source d’ Al^{3+} .
- À faible concentration, les ions $Al(OH)^{4-}$ peuvent migrer plus librement et donc l’ettringite peut précipiter sans générer de contraintes. C’est le cas des ciments sulfobélitiques.

Pour les mélanges à base de clinker sulfoalumineux et de gypse, l’expansion dépend également du rapport $\bar{S}/A$ (sulfates/aluminates) [101]. Une étude de Sudoh *et al.* de 1980 [119] a montré que l’expansion n’a lieu que si ce rapport est supérieur à 1,9.

L’expansion a lieu seulement après qu’une quantité critique d’ettringite ait été produite [101]. Cette quantité critique augmente avec le rapport eau/ciment initial. Il a été montré par Ogawa et Roy [103] que la précipitation de l’ettringite à la surface des grains de yeelimite cause une augmentation du volume effectif de ces particules. En effet, lorsque les particules expansives rentrent en contact et exercent une pression sur les autres, il y a création d’une expansion externe. Ce mécanisme décrit par Ogawa et Roy est le suivant. Dans les premiers temps, l’ettringite est orientée de manière irrégulière. Elle devient ensuite arrangée radialement autour des grains de yeelimite. Ceci est considéré comme le premier point important causant l’expansion, cet état correspondant à la période d’induction de l’expansion, durant laquelle le degré de réaction augmente mais il ne résulte pas d’expansion. Le troisième jour, l’expansion a juste commencé [103].

Le schéma de la Fig. 1.11 décrit le procédé d’expansion.

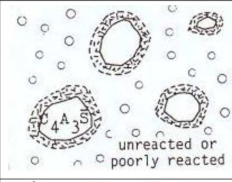
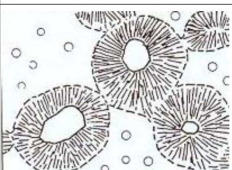
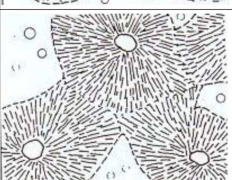
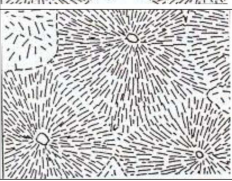
Stage	SEM observation of polished section	Linear expansion	Degree of reaction	
1		0%	0% - 50%	Ettringite is formed around $C_4A_3\bar{S}$ with no preferred crystal orientation
2		0% - 1%	50% - 70%	Ettringite crystals become radially arranged around separate $C_4A_3\bar{S}$ particles, with no contact among reaction zones
3		0%	70% - 75%	Expansion just begins. Each reaction zone contacts others and makes chains
4		0% - 20%	75% - 90%	Expansion proceeds as separate chains make contact and repulse each other. Unreacted parts are still observed, producing a kind of skeletal structure
5		20%	> 90%	No expansion is observed in this stage. Remaining unreacted parts are filled with ettringite

FIG. 1.11 – Schéma représentant le procédé d'expansion [103]

D'après Odler [101], un apport d'eau de l'environnement n'est pas essentiel pour que l'expansion ait lieu, mais elle augmente son ampleur.

1.4.2 Propriétés mécaniques des matériaux à base de clinker sulfoalumineux

Les différents hydrates du ciment sulfoalumineux contribuent à ses propriétés mécaniques.

La ferrite (C_4AF) et l'aluminate tricalcique (C_3A), dans le clinker sulfoalumineux, génèrent des produits d'hydratation qui donnent une contribution faible à la résistance mécanique et interfèrent avec l'ettringite en favorisant sa transformation en monosulfoaluminate aux âges élevés [30].

La bélite (C_2S) génère des silicates de calcium hydratés ($C-S-H$) et contribue donc à la résistance du ciment à âge moyen et élevé. Elle contribue également à la durabilité des ciments hydratés [30].

La yeelite ($C_4A_3\bar{S}$) s'hydrate rapidement au jeune âge. Le squelette d'ettringite qui est alors formé contribue à la résistance en compression du matériau au jeune âge. Une trop faible quantité de $C_4A_3\bar{S}$ dans le ciment sulfoalumineux peut donc réduire la concentration d'ettringite dans les produits d'hydratation sous un niveau critique qui réduirait la résistance mécanique du système [30].

Selon Zhang et Glasser [130], les bétons sulfoalumineux ont une résistance en compression qui dépend de la finesse du ciment, de sa quantité, du rapport eau/ciment et de la cure. Cette résistance est importante au jeune âge [68, 121, 130]. Elle continue à augmenter entre 28 jours et 2 ans. Le développement continu de la résistance peut s'expliquer par la cinétique d'hydratation lente de la bélite [107].

Des études ont été réalisées sur des matériaux différents dont les compositions des clinkers en pourcentage sont indiquées dans le Tab. 1.14.

Composés	Glasser, 2001 [68]	Wang, 1994 [128]	Mehta, 1980 [94]
SiO_2	8,08	6-12	
Al_2O_3	24,56	25-30	
Fe_2O_3	3,62	5-12	
CaO	41,10	43-46	
MgO	2,86		
SO_3	14,50	5-10	
TiO_2	1,50		
Perte au feu	3,15		
C_4A_3S		35-55	55
C_2S		15-35	27
C_4AF		15-30	4
CS			5

TAB. 1.14 – Compositions chimiques et minéralogiques des clinkers utilisés par les différents auteurs

Les propriétés obtenues sur ces matériaux sont indiquées dans le Tab. 1.15 (les résistances sont mesurées sur mortier).

Auteurs	Âge	Glasser [68]	Wang [128]	Mehta [94]
e/c		0,43		0,4
Gypse (%)		18		20(anhydrite)
Résistances en compression	3h			29,4
(MPa)	1 jour	44,2	35-50	49,0
	3 jours	53,9	50-70	
	28 jours			82,5
Résistances à la flexion (MPa)	1 jour	7,6	6,5-7,5	
	3 jours	7,5	7,5-8,5	

TAB. 1.15 – Propriétés des différents matériaux selon les auteurs

Les propriétés mécaniques au jeune âge sont élevées pour l'ensemble des compositions étudiées par les différents auteurs.

Le développement de la résistance pour les bétons sulfoalumineux est plus rapide que celui des bétons Portland jusqu'à 28 jours, voir la Fig. 1.12 [12, 107].

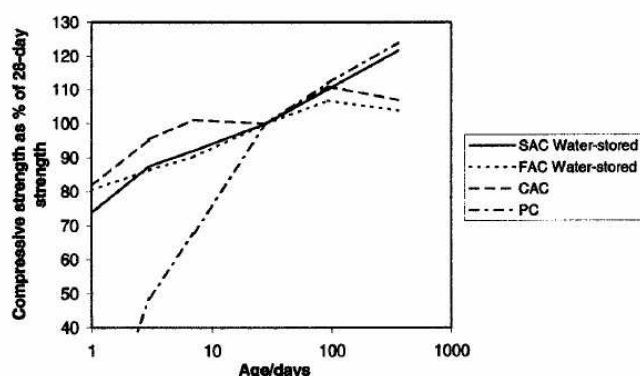


FIG. 1.12 – Développement de la résistance en compression de béton SAC (ciment sulfoalumineux) et FAC (ciment ferroalumineux) à 20°C en pourcentage de la résistance à 28 jours. Les données sur les bétons à base de clinker d'aluminate de calcium et à base de clinker Portland sont indiquées pour comparaison [107]

Les études menées ont permis certaines observations sur des propriétés de ces matériaux.

- D'après Beretka *et al.* [30], la résistance élevée au jeune âge des bétons sulfoalumineux est due aux grands cristaux d'ettringite non expansifs.
- Selon Pera et Ambroise [104], la présence ou non d'hydroxyde de calcium permet d'obtenir des bétons avec des propriétés différentes. Dans le cas où il n'y a pas d'hydroxyde de calcium présent, les bétons sont non-expansifs avec une haute résistance au jeune âge (40 MPa après 6h) et une maniabilité maintenue pendant 60 min. Dans le cas où de l'hydroxyde de calcium est présent, les bétons sont expansifs.
- Les résultats de Wand et Su [128] montrent que leurs propriétés mécaniques peuvent atteindre 100 MPa pour un béton dont la cure a été réalisée dans l'eau pendant 5 à 10 ans.

L'effet du milieu de cure sur les résistances des bétons diffère selon les auteurs. Mehta [94] observe que le type de cure n'a pas d'impact sur les propriétés mécaniques. Au contraire, Quillin [107] observe de meilleures propriétés mécaniques au jeune âge pour les bétons avec une cure à l'air, puis à partir de 28 jours de meilleures propriétés mécaniques lors d'une cure à l'eau.

1.4.3 Durabilité

Plusieurs aspects de la durabilité des matériaux à base de clinker sulfoalumineux ont été étudiés par différents auteurs : la perméabilité du matériau, l'évolution des matériaux dans une atmosphère riche en CO_2 , le pH du matériau, son comportement vis-à-vis de la corrosion et du gel.

1.4.3.1 Perméabilité

D'après Wang et Su [128], les matériaux sulfoalumineux ont une perméabilité faible car la pâte de ciment durcie est dense. Cette perméabilité est 2 à 3 fois inférieure à celle du béton fabriqué à partir de ciment Portland et ayant la même gamme de résistance.

1.4.3.2 Atmosphère riche en CO_2

Zhou et Glasser [133] et Beretka *et al.* [27] ont étudié l'évolution des matériaux à base de CSA dans une atmosphère riche en CO_2 .

Selon Beretka *et al.* [27], une perte de résistance en compression des bétons à base de CSA est visible lorsque ceux-ci sont conservés pendant une période de 6 mois à 1 an en conditions ambiantes. Cette diminution de résistance comprise entre 35 et 70% est selon eux due à la faible résistance de l'ettringite aux attaques de CO_2 . Les produits de carbonatation de l'ettringite sont la calcite ou l'aragonite, le gypse et le gel d'alumine.

Zhou et Glasser [133] ont étudié les effets de l'exposition à une atmosphère humide riche en CO_2 sur l'ettringite synthétique. Leur étude montre que les surfaces des amas d'ettringite se décomposent alors en un mélange de carbonate de calcium, de gypse, d'hémihydrate, de gel d'alumine et d'eau. À l'intérieur des amas, il y a une phase AFm.

1.4.3.3 pH de la solution interstitielle

Andac et Glasser [15] ont étudié la composition des fluides poreux de pâtes de ciment sulfoalumineux. Plusieurs rapports eau/ciment ont été étudiés : 0,5, 0,6 et 0,7. La composition du ciment sulfoalumineux utilisé, indiquée dans le Tab. 1.16, a été déterminée par diffractométrie des rayons X sur poudre.

Composé	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	MgO	SO_3
Pourcentage	0,095	0,295	41,15	37,44	2,30	4,86	1,58	9,52

TAB. 1.16 – Composition du clinker étudié par Andac et Glasser [15]

Les éprouvettes ont été démoulées après 12h. Le stockage a été réalisé à 20°C et à une humidité relative de 98 à 100%. Les pH ont été mesurés sur la pâte de ciment avec le rapport eau/ciment de 0,8 entre 1 et 60 jours. Les pH sont mesurés sur la solution de fluide poreux. Cette solution a été collectée à l'aide d'une presse hydraulique. Elle a été obtenue uniquement pour le mortier avec un rapport e/c de 0,8. La solution est filtrée sur filtre de 0,45 μm . Le pH est mesuré par pHmètre (le fluide poreux est alors dilué) et par méthode de titration acide-base.

Les résultats obtenus sont une diminution du pH entre 1 et 60 jours de 13,1 à 12,9.

Le pH est maintenu élevé par les alcalins. Le dégagement d'alcalins durant l'hydratation du clinker s'est produit rapidement au jeune âge. L'impact du gypse ajouté sur la chimie du fluide poreux semble léger.

Ils observent une concentration en ions chlorures importante dans le fluide poreux. Les chlorures sont sûrement dérivés du combustible et des matières premières utilisés pour la fabrication. Ils peuvent avoir une implication sur la passivation de l'acier incorporé, bien que le rapport liquide poreux OH/Cl soit élevé, bien au dessus des limites généralement admises pour la passivation.

Zhang et Glasser [130] sont en accord avec Andac et Glasser [15]. Selon eux, le béton sulfoalumineux de calcium est alcalin avec un pH inférieur à celui du Portland. Cependant, ils donnent une valeur inférieure comprise entre 11 à 12. D'après Pera et Ambroise [104] et Tangto et Yan [121], l'alcalinité de la solution poreuse, de la matrice de cimentation, est faible. Néanmoins, selon Zhang et Glasser [130], celle-ci est suffisante pour protéger l'acier.

1.4.3.4 Corrosion

Wang et Su [128] ont étudié la corrosion des armatures en présence de ciment sulfoalumineux. Selon eux, compte tenu de son alcalinité et de sa microstructure dense, ce ciment protège les armatures de la corrosion.

De plus, ils ont observé que la corrosion éventuelle, visible dans les premiers temps, ne progresse pas avec le temps. Ceci a été vérifié sur une période de 10 ans et a été attribué à la diminution des quantités d'air et d'eau [128].

1.4.3.5 Gel

D'après Wang et Su [128], ces matériaux sont très résistants au gel. Leurs propriétés mécaniques au jeune âge sont 5 à 8 fois supérieures à celle d'un Portland lors d'une utilisation entre 0 et 10°C. Ils peuvent être utilisés à des températures inférieures à -20°C si une petite quantité d'agent antigel est ajoutée. Le gel du béton dans les premiers temps n'influence pas l'augmentation de la résistance. En effet, la perte de résistance après 200 cycles de gel/dégel est négligeable.

1.4.3.6 Conclusion

Les propriétés de durabilité présentées dans la littérature sont intéressantes. En effet, ce matériau est résistant vis-à-vis du gel et de la corrosion. Il est également peu perméable et a un pH faiblement alcalin.

1.4.4 Applications étudiées

Le développement du ciment sulfoalumineux apporte selon Glasser et Zhang [68] de nouvelles solutions techniques dans différents domaines. Ce matériau présente une bonne durabilité dans un environnement sulfaté, ce qui lui permet d'être immunisé à l'attaque sulfatique de l'eau de mer [68]. Il se caractérise également par une bonne aptitude à résister au feu [104]. Enfin, il offre la possibilité de valoriser de nombreux sous-produits industriels [104].

Tangto *et al.* [121] ont étudié des ciments sulfoalumineux et ont mis en évidence la possibilité d'obtenir un mortier auto-plaçant, un ciment expansif ou un ciment précontraint. Les différentes propriétés de ces ciments sont indiquées dans le Tab. 1.17.

	Résistance en compression (<i>MPa</i>)				Expansion linéaire* (%)	Autocontrainte à 28j (<i>MPa</i>)
	12h	1jour	3jours	28jours		
Ciment avec une résistance élevée au jeune âge	35-50	40-55	45-68	52-76	<0,5	-
Ciment expansif	-	28-40	-	45-60	<1	-
Ciment pré-contraint	-	28-40	-	45-60	0,8-1,5	4,0-7,0

* L'expansion a été mesurée sur des mortiers après 28 jours d'hydratation.

TAB. 1.17 – Propriétés de différents ciments sulfoalumineux [121]

Les aciers dans les matériaux à base de clinker sulfoalumineux semblent résistants à la corrosion. En effet, ceux-ci sont résistants à l'eau de mer, aux chlorures (*NaCl*, *MgCl₂*),

aux sulfates (Na_2SO_4 , $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$) et à leurs combinaisons ($MgSO_4 + NaCl$). Leurs résistances vis-à-vis de la corrosion sont supérieures à celles du clinker Portland [128].

L'influence de l'ajout d'additions minérales à ce clinker sur la résistance en compression et sur les variations dimensionnelles a aussi été étudiée, par Sherman *et al.* [115]. Ainsi, des cendres volantes, des laitiers de haut fourneau et du calcaire ont été ajoutés. Deux milieux de conservation ont été étudiés, en conditions humides notées Wet, c'est-à-dire à 23°C et 100% d'humidité relative, et en conditions sèches notées Dry, c'est-à-dire à 21°C et 67% d'humidité relative (après 24 heures à 100% d'humidité relative). L'influence de ces ajouts sur les résistances en compression est représentée sur la Fig. 1.13.

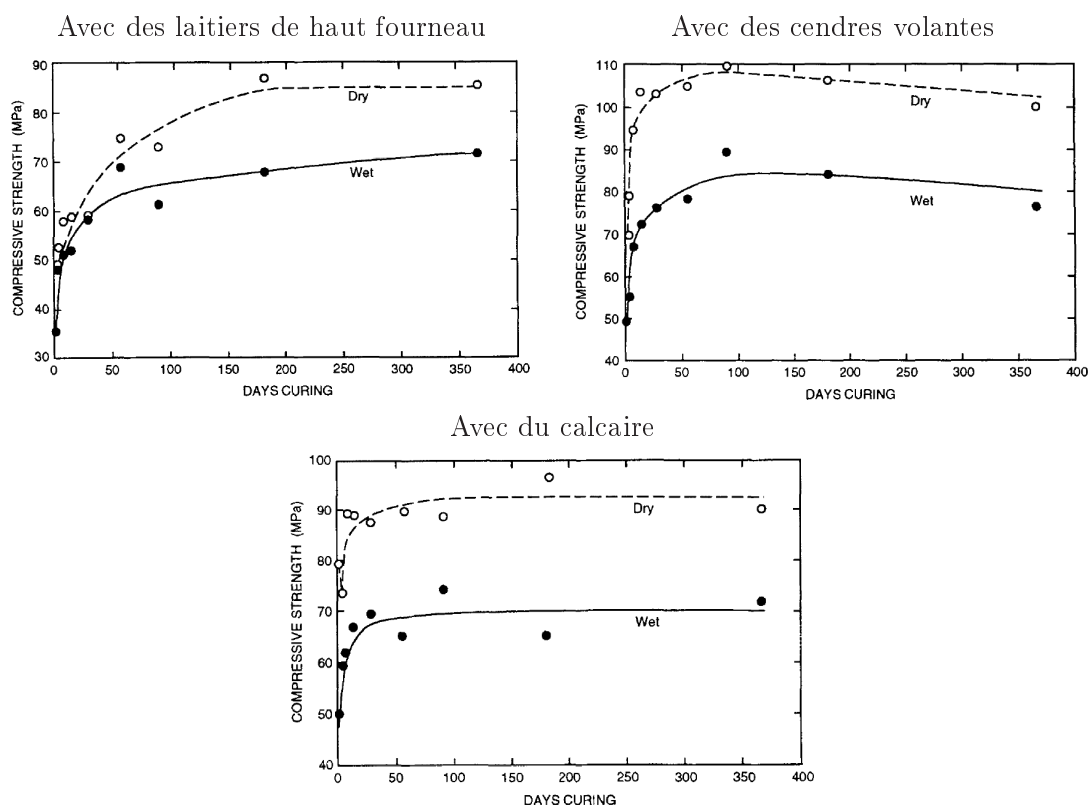
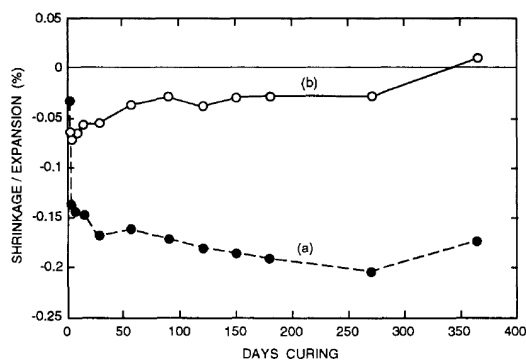


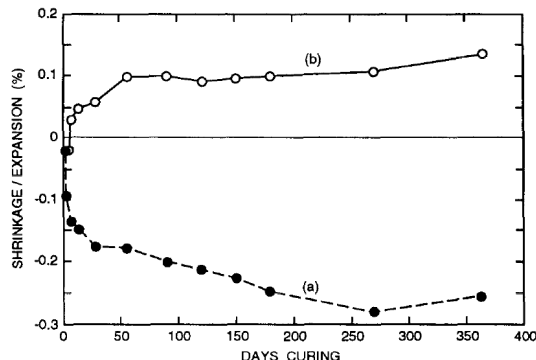
FIG. 1.13 – Évolution des résistances en compression des matériaux sulfoalumineux contenant différents ajouts, avec (a) en conditions appelées DRY et (b) en conditions appelées WET [115]

Les résistances sont donc plus importantes en conditions sèches qu'en conditions humides. Seuls les matériaux contenant des cendres volantes présentent des chutes de résistances au delà de 90 jours. Les variations dimensionnelles dans les deux environnements sont présentées sur la Fig. 1.14.

Avec des laitiers de haut fourneau



Avec des cendres volantes



Avec du calcaire

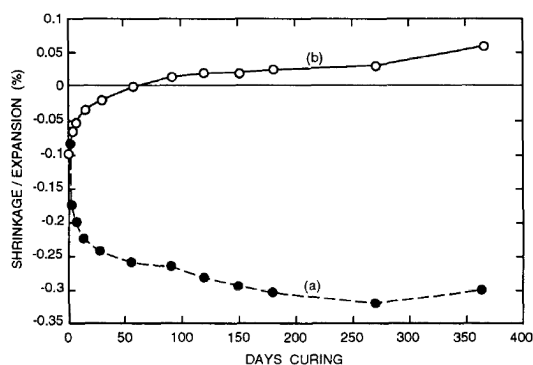


FIG. 1.14 – Variations dimensionnelles des matériaux sulfoalumineux contenant les différents ajouts [115]

Selon les additions minérales ajoutées, le comportement est différent. Cependant, les variations dimensionnelles restent faibles quels que soient l'addition minérale et le milieu et ce jusqu'à la fin des mesures à 1 an. Lors de la conservation en milieu humide, les matériaux contenant des laitiers de haut fourneau ont une variation dimensionnelle nulle, ceux contenant des cendres volantes ont une expansion de l'ordre de 0,15% et ceux avec du calcaire, de l'ordre de 0,05%.

Ces matériaux peuvent donc également être utilisés en y incorporant des additions minérales issues de l'industrie, améliorant ainsi leur impact environnemental. Seules les cendres volantes doivent être considérées avec précautions du fait de la chute de résistance visible au-delà de 90 jours.

Des nouvelles applications continuent d'être étudiées. C'est le cas de l'utilisation du ciment sulfoalumineux en mélange avec le ciment Portland pour l'enfouissement des déchets faiblement radioactifs [49].

1.5 Conclusion

Dans cette synthèse bibliographique, nous avons pu vérifier que le ciment sulfoalumineux présente un intérêt environnemental. Le bilan énergétique associé à son obtention montre clairement que la fabrication de ce liant nécessite moins d'énergie (16%) que celle développée pour obtenir un clinker Portland. De plus, outre le gain énergétique, le clinker ainsi obtenu peut être mélangé avec des quantités importantes de gypse, ce qui représente une voie de valorisation des additions minérales sulfatées issues de l'industrie chimique, le phosphogypse par exemple. L'étude de Sherman *et al.* [115] montre également que ce bilan peut être amélioré en ajoutant des déchets tels que les laitiers de haut fourneau. Néanmoins, une analyse de cycle de vie serait intéressante, notamment pour tenir compte de la fin de vie du matériau (devenir éventuel des sulfates).

Les propriétés mécaniques de ce liant sont très variables et dépendent essentiellement de la composition du clinker. Contrairement au ciment Portland où la composition du clinker fait l'objet de critères normalisés, le clinker sulfo-alumineux n'est pas un matériau couvert par une norme et les études effectuées à ce jour correspondent à des mélanges ($C_4A_3\bar{S}$, C_2S , C_4AF ...) relativement différents. L'absence de similitudes entre les matériaux étudiés, pour lesquels plusieurs paramètres peuvent varier d'une expérience à l'autre, ne permet pas une exploitation cohérente des résultats. Le rôle de certains constituants semble tout de même être identifié, c'est le cas de la yeelite qui par son hydratation rapide et donc la formation rapide d'un squelette d'ettringite permet des résistances mécaniques au jeune âge élevées.

Des phénomènes d'instabilité dimensionnelles de ces matériaux ont été observés. Cependant, peu d'explications sont données sur les causes de cette expansion. Il semblerait que cette instabilité apparaisse au-delà d'un certain ajout de gypse. Le comportement de ces matériaux vis-à-vis de la température et des alcalins qui dans les matériaux Portland peuvent être à l'origine de désordre n'a pas été étudié lors d'un ajout de gypse supérieur à l'ajout nécessaire à l'hydratation du clinker. Les conditions d'instabilité de l'ettringite n'ont donc pas été vérifiées.

Les applications structurelles de béton à base de clinker sulfoalumineux nécessitent pourtant la maîtrise de la stabilité du matériau. Le but de cette thèse est de contribuer à la compréhension des mécanismes endogènes et des conditions exogènes provoquant une instabilité du matériau qui se traduit pour nous par un gonflement important entraînant de la fissuration.

Pour cela, une étude a été menée sur les clinkers utilisés. L'influence de la température et du taux d'alcalins sur cette stabilité a également été déterminée, afin de vérifier si les phénomènes de réaction sulfatique interne due à une élévation de température observables sur Portland pouvaient se produire dans le cas des sulfoalumineux. Nous avons également caractérisé l'hydratation de ces systèmes avec comme objectifs de mieux appréhender leur hydratation et d'expliquer les causes de l'expansion de certaines formules. En effet, l'origine de l'expansion de ces systèmes ne fait pas l'objet d'un consensus. Enfin, des applications envisageables ont été proposées d'après les propriétés telles que la résistance et la sensibilité de l'acier à corroder dans ces systèmes.

Chapitre 2

Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés et des formules de pâte de ciment, de mortier et de béton retenues. Il regroupe les techniques expérimentales utilisées pour ces travaux et précise l'intérêt présenté par chacune d'entre elles. Enfin, nous précisons dans ce chapitre quelles sont les notations retenues pour rendre compte de la formulation des échantillons dans la présentation des résultats.

Sommaire

2.1	Matériaux	75
2.1.1	Clinkers sulfoalumineux	75
2.1.1.1	Analyse chimique élémentaire	75
2.1.1.2	Identification et quantification des phases minérales	79
2.1.2	Gypse	82
2.1.3	Matériaux granulaires	83
2.1.3.1	Le sable	83
2.1.3.2	Les granulats	83
2.2	Formulation des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons	83
2.2.1	Rapport eau sur liant. Domaine d'étude et notations	83
2.2.2	Formulation du liant par mélange de clinker et de gypse. Domaine d'étude et notations	84
2.2.3	Formulation et méthode de malaxage des pâtes de ciment	85
2.2.4	Formulation et méthode de malaxage des mortiers	85
2.2.5	Formulation et méthode de malaxage des bétons	85
2.3	Techniques expérimentales	86
2.3.1	Résistance à la compression des mortiers et des bétons	87
2.3.1.1	Sur béton	87
2.3.1.2	Sur mortier	88
2.3.2	Déformations longitudinales des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons	90
2.3.2.1	Essai d'expansion	90
2.3.2.2	Essai de retrait endogène	90
2.3.3	Caractérisation rhéologique des matériaux	91
2.3.3.1	Affaissement au mini-cône	91
2.3.3.2	Écoulement au cône de Marsh	91
2.3.4	Caractérisation de la cinétique de durcissement	92
2.3.5	Caractérisation de la microstructure par la méthode de gamma-densimétrie	93
2.3.6	Détermination de la porosité accessible à l'eau	95
2.3.7	Caractérisation chimique des matériaux	95
2.3.7.1	Préparation des échantillons	95
2.3.7.2	Les analyses thermiques différentielle et gravimétrique simultanées	96
2.3.7.3	La diffractométrie des rayons X	97
2.3.7.4	La spectrométrie par résonance magnétique nucléaire	98
2.3.8	Examens microscopiques au microscope électronique à balayage	99
2.3.8.1	Principe	99
2.3.8.2	Application au ciment	99
2.4	Récapitulatif des formules étudiées	100

2.1 Matériaux

Des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons à base de clinker sulfoalumineux et de gypse ont été étudiés. Au cours de ces travaux, deux lots de clinker différents ont été utilisés. Ils sont notés CSA1 et CSA2. Dans ce paragraphe, ces clinkers et le gypse sont présentés. Les autres matériaux utilisés, à savoir le sable et les granulats, sont également présentés.

2.1.1 Clinkers sulfoalumineux

La composition chimique du clinker sulfoalumineux est déterminée par deux méthodes complémentaires, une analyse chimique élémentaire et une détermination de la composition minéralogique. Ces différentes méthodes sont présentées dans cette partie, ainsi que les compositions déterminées des clinkers.

2.1.1.1 Analyse chimique élémentaire

Analyse par fluorescence X

Cette méthode consiste à réaliser une pastille de verre à partir du clinker mélangé à du fondant. Cette pastille est ensuite introduite dans l'appareil de fluorescence X. Cet appareil comporte deux parties : la source d'excitation qui envoie des rayons X sur l'échantillon et le détecteur de rayonnement. Les raies du spectre obtenues par le détecteur sont ensuite identifiées, en se basant sur l'énergie d'absorption de chaque élément. La hauteur des pics permet alors de quantifier ces éléments.

Les résultats obtenus (en % massique) par cette méthode pour les deux lots de clinker sont indiqués dans le Tab. 2.1.

Composé	CSA 1	CSA 2
<i>SiO₂</i>	7,35	6,65
<i>Al₂O₃</i>	31,51	32,81
<i>TiO₂</i>	1,58	1,52
<i>Fe₂O₃</i>	1,65	0,99
<i>CaO</i>	41,15	41,13
<i>MgO</i>	0,76	0,61
<i>Na₂O</i>	0,19	0,03
<i>K₂O</i>	0,51	0,47
<i>SO₃</i>	13,80	13,70
<i>MnO</i>	0,04	0,01
<i>P₂O₅</i>	0,14	0,17
<i>SrO</i>	0,19	0,30
<i>PF</i> par ATD/ATG	0,75	0,71
Total	99,62	99,67

TAB. 2.1 – Analyses élémentaires des clinkers sulfoalumineux obtenues par fluorescence X

D'après les résultats obtenus par cette technique, la composition chimique élémentaire des deux clinkers est relativement proche en ce qui concerne les oxydes majeurs (*SiO₂*, *Al₂O₃*, *SO₃*). En revanche, nous constatons une certaine différence sur les teneurs en oxyde de fer et en oxyde de sodium. Nous verrons par la suite que ces écarts sont moins significatifs lorsque l'analyse est réalisée par spectrométrie d'émission atomique après une mise en solution du matériau.

Mise en solution et dosage par spectrométrie d'émission atomique

Le dosage par spectrométrie d'émission atomique est réalisé sur le clinker qui a été mis en solution par deux méthodes différentes, l'attaque acide et la fusion.

La première méthode est la mise en solution du clinker par l'attaque acide. Pour cela 1g de clinker broyé à 315 μ m est introduit dans 200ml d'une solution d'acide nitrique dilué au 50^{ème}. Ce mélange est alors mis sous agitation magnétique pendant 30 minutes. Seule la fraction active du liant hydraulique est solubilisée par l'attaque à l'acide nitrique. Le résidu insoluble est séparé par filtration puis il est pesé après calcination. Dans le cas du CEM I (entre autres), celui-ci est considéré comme inerte lors de l'hydratation. Le filtrat est recueilli et est ensuite dosé par spectrométrie d'émission atomique. Cette méthode, développée pour la caractérisation du clinker Portland, a dû être adaptée dans le cas du clinker sulfoalumineux. En effet, le temps d'agitation (30 minutes) n'était pas suffisant pour attaquer suffisamment le clinker sulfoalumineux. Par la méthode classique, le résidu insoluble du CSA 1 est de $15,4 \pm 0,6\%$. Cette valeur est la moyenne des valeurs obtenues sur 12 dosages. Cet essai a été par la suite réalisé en augmentant le temps d'agitation du mélange clinker et acide nitrique. Une série de 12 essais a été réalisée avec un temps d'agitation de 17 heures. Le résidu insoluble qui a alors été déterminé est de $5,9 \pm 0,3\%$. Pour vérifier si ce temps est suffisant à la mise en solution de toute la fraction active de ce liant hydraulique, un dernier essai a été réalisé avec un temps d'agitation de 90 heures. Avec ce temps d'agitation, le résidu insoluble déterminé est de 5,8%. Nous avons donc fixé le temps d'agitation à 17 heures. Précisons qu'aucune étude supplémentaire n'a été menée pour vérifier si cette durée d'agitation pouvait être diminuée.

La deuxième méthode est la mise en solution totale par fusion au tétraborate de li-

thium. Pour cela, 200mg de clinker en poudre sont mélangés à 2g de fondant constitué de tétraborate de lithium. Ce mélange est par la suite porté au rouge pendant 4 minutes dans un four à moufle. La perle de fusion est alors introduite dans 200ml d'acide chlorhydrique dilué à 3%. Le tout est agité sur agitateur magnétique jusqu'à dissolution complète.

Ces mises en solution sont suivies d'un dosage par spectrométrie d'émission atomique. La spectrométrie d'émission atomique en plasma induit par haute fréquence est réalisée par une Horiba Jobin Yvon Ultima 2000. Elle permet de doser les éléments par comparaison avec des étalons. Les résultats obtenus sont exprimés en oxydes. Cette méthode consiste à ioniser la solution en l'injectant dans un plasma d'argon. Les électrons des atomes excités, lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent un photon dont l'énergie est caractéristique de l'élément. La lumière émise par l'élément est donc détectée et mesurée. Son intensité est comparée à celle émise par l'étalon de l'élément.

Les résultats obtenus (en % massique) par spectrométrie d'émission atomique, pour chacune des méthodes de mise en solution et pour les deux lots de clinker, sont indiqués dans le Tab. 2.2.

Composé	CSA 1		CSA 2	
	Fusion	Attaque acide	Fusion	Attaque acide
<i>SiO₂</i>	7,57	7,29	8,29	6,97
<i>Al₂O₃</i>	31,27	30,64	32,19	31,32
<i>TiO₂</i>	1,64	0,21	1,55	0,58
<i>Fe₂O₃</i>	1,68	0,85	1,13	0,75
<i>CaO</i>	40,87	41,57	40,44	38,95
<i>MgO</i>	0,64	0,49	0,62	0,57
<i>Na₂O</i>	0,00	0,20	0,00	0,10
<i>K₂O</i>	0,58	0,41	0,47	0,44
<i>SO₃</i>	14,53	13,04	14,15	14,04
<i>Cl</i>			0,04	0,06
<i>MnO</i>	0,01	0,00	0,03	0,01
<i>PO₄</i>	0,73		0,74	0,19
<i>RI</i>		5,94		6,41
<i>PF</i>	0,99	0,71	0,95	1,15
Total	100,50	101,35	100,59	101,53

TAB. 2.2 – Analyses élémentaires par spectrométrie d'émission atomique

Les résultats obtenus lorsque la mise en solution est réalisée par fusion complète sont proches de ceux obtenus par le dosage par fluorescence X. La composition du résidu insoluble a été obtenue en réalisant une fusion de celui-ci suivie d'un dosage par spectrométrie d'émission atomique comme expliqué précédemment. Par ailleurs, une détermination des phases par la méthode de diffractométrie des rayons X a été réalisée (méthode expliquée dans le paragraphe 2.3.7.3). Les résultats obtenus par le dosage par spectrométrie d'émission atomique sont indiqués dans le Tab. 2.3.

2.1.1.2 Identification et quantification des phases minérales

La méthode de dissolutions sélectives utilisée consiste à dissoudre successivement le clinker dans de l'acide salicylique puis dans du chlorure d'ammonium. La quantité de bélite (C_2S) présente dans le matériau et dissoute dans l'acide salicylique est déterminée par la différence de masse du clinker avant et après l'attaque. Le résidu insoluble obtenu après cette première attaque est ensuite introduit dans une solution de chlorure d'ammonium. Cette étape permet de dissoudre l'anhydrite du clinker que l'on quantifie par la pesée du résidu avant et après cette seconde mise en solution. Le résidu final contient entre autres la yeelite que l'on quantifie à partir des sulfates totaux dont on extrait la quantité de sulfates correspondant à l'anhydrite précédemment quantifiée.

Par cette méthode, trois phases sont donc dosées. La quantité restante de clinker est considérée comme inerte vis-à-vis de l'hydratation.

Cette analyse a été réalisée sur les deux lots de clinker. La quantité de sulfates totaux qui est utilisée dans les calculs de proportions d'anhydrite et de yeelite dans le matériau est celle obtenue par la méthode de fluorescence X. Les résultats, exprimés en %, sont présentés dans le Tab. 2.4. Dans ce même tableau sont indiquées les finesses de ces clinkers.

	$C_4A_3\bar{S}$	C_2S	$C\bar{S}$	Inerte	Finesse (cm^2/g)
CSA 1	53	18	12	17	5000
CSA 2	56	17	11	16	4500

TAB. 2.4 – Analyses de phases des deux lots de clinker sulfoalumineux, ainsi que finesses de ces clinkers

La partie inerte correspond à des phases mineures qui sont supposées ne pas s'hydrater. Une de ces phases est du type $C_xA_yF_zT_u$. Elle est mise en évidence sur les diagrammes de diffractométrie des rayons X du CSA1 (voir Fig. 2.2) et du CSA2 (voir Fig. 2.3).

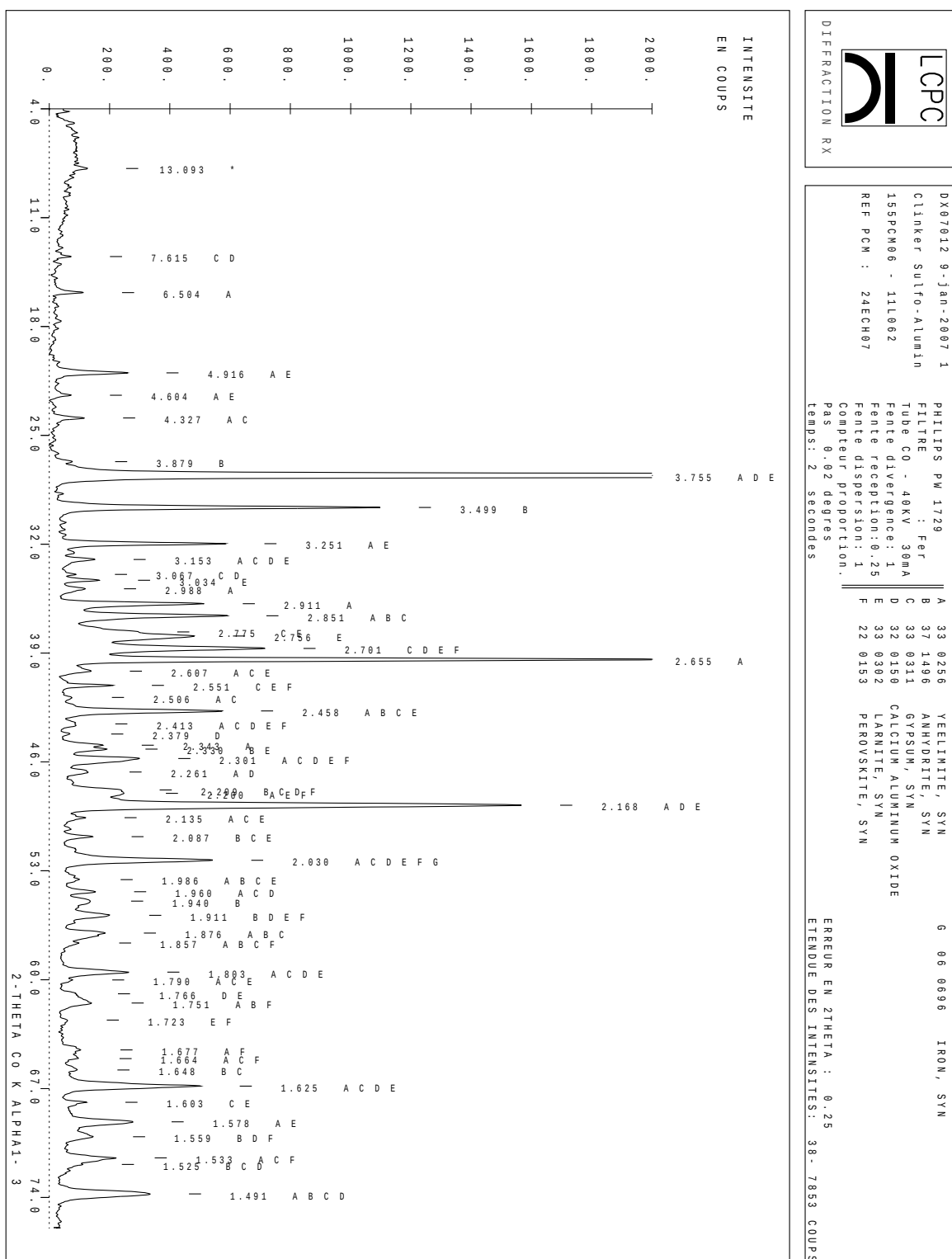


FIG. 2.2 – Diagramme de diffractométrie des rayons X obtenu pour le CSA1

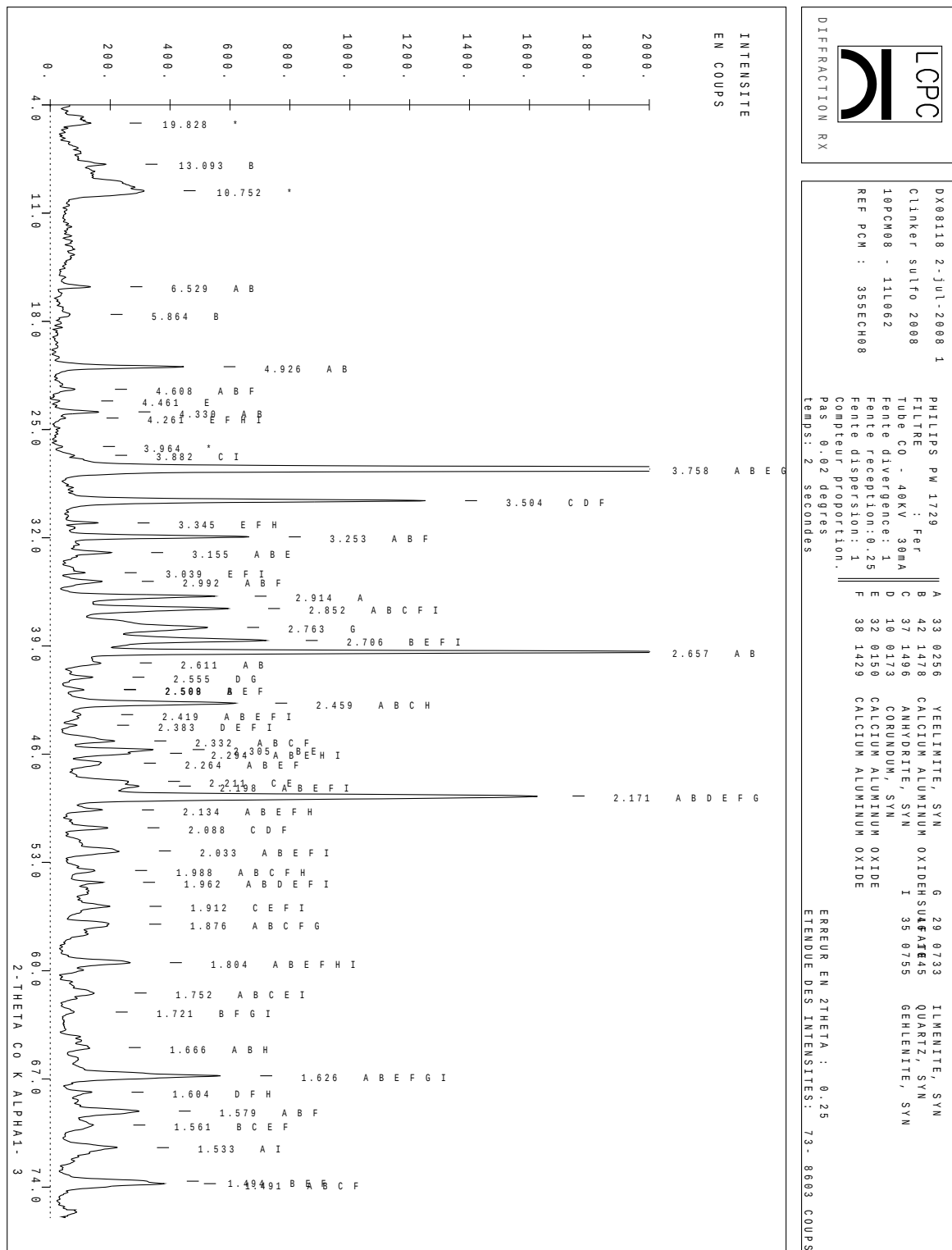


FIG. 2.3 – Diagramme de diffractométrie des rayons X obtenu pour le CSA2

Les phases C_3A et C_4AF , visibles dans des clinkers sulfoalumineux de la littérature, ne sont pas présentes dans notre cas.

2.1.2 Gypse

Le gypse utilisé est le gypse SULYKAL DH BLEU. Sa composition chimique, donnée par le producteur, est indiquée dans le Tab. 2.5.

Phase minérale	Proportion (%)
Gypse	95 à 97
Calcite	3
Quartz	1

TAB. 2.5 – Composition du gypse SULYKAL DH BLEU

Le gypse a également été caractérisé par diffractométrie des rayons X afin de vérifier sa pureté, voir Fig. 2.4.



FIG. 2.4 – Diagramme du gypse obtenu par diffractométrie des rayons X

La raie principale du gypse à $7,61\text{\AA}$ est observée. Des traces de quartz sont également observées (raie à $3,34\text{\AA}$).

2.1.3 Matériaux granulaires

2.1.3.1 Le sable

Pour les études sur mortiers, le sable utilisé est le sable normalisé CEN EN196-1 [9]. Ce sable siliceux est à grains arrondis avec une teneur en silice au moins égale à 97% suivant la Société Nouvelle du Littoral. Sa composition granulométrique se situe dans les limites indiquées dans le Tab. 2.6.

Dimensions des mailles carrées (mm)	Refus cumulés sur les tamis (%)
2,00	0
1,60	7 ± 5
1,00	33 ± 5
0,50	67 ± 5
0,16	87 ± 5
0,08	99 ± 1

TAB. 2.6 – Composition granulométrique du sable de référence CEN [9]

Ce sable a une teneur en eau inférieure à 0,2% et est conditionné dans des sacs dont la contenance est de $(1350 \pm 5)g$.

2.1.3.2 Les granulats

Pour les études sur bétons, les granulats utilisés sont des granulats siliceux provenant des sablières Palvadeau. Les classes granulaires utilisées sont indiquées dans le Tab. 2.7.

Type de granulat	Classe granulaire (mm)
Sable Palvadeau	0 - 0,315
Sable Palvadeau	0,315 - 1
Sable Palvadeau	1 - 4
Gravier Palvadeau	4 - 8
Gravier Palvadeau	8 - 12

TAB. 2.7 – Granulométrie des granulats siliceux Palvadeau

Ces granulats sont conditionnés par granulométrie en sacs de 25kg.

2.2 Formulation des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons

2.2.1 Rapport eau sur liant. Domaine d'étude et notations

Dans les bétons, les mortiers et les pâtes de ciment, deux quantités d'eau peuvent être distinguées : l'eau de gâchage et l'eau apportée par l'ajout de gypse. On a donc la relation suivante, pour des granulats secs :

$$e_{\text{totale}} = e_{\text{gâchage}} + e_{\text{gypse}} \quad (2.1)$$

Deux quantités de liant peuvent être également considérées :

$$\text{liant}_{\text{gyp}} = \text{masse}(\text{clinker}) + \text{masse}(\text{gypse}) \quad (2.2)$$

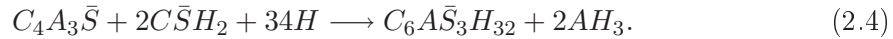
$$\text{liant}_{\text{anh}} = \text{masse}(\text{clinker}) + 0,7909\text{masse}(\text{gypse}) \quad (2.3)$$

Dans le cas de nos études, le rapport eau/liant considéré est noté $e_{\text{tot}}/l_{\text{anh}}$. Il permet de mieux prendre en compte la totalité de l'eau présente dans les mortiers en considérant l'eau apportée par le gypse.

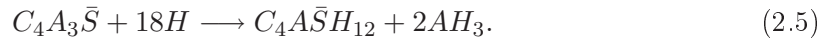
Les rapports e/l qui ont été investigués pendant ces travaux sont compris entre 0,50 et 0,88 pour les bétons. Pour les mortiers, ils sont compris entre 0,54 et 0,87. Néanmoins, la majorité des études a porté sur deux rapports, 0,60 et 0,70. Pour les pâtes de ciment, un seul rapport e/l a été étudié : 0,60.

2.2.2 Formulation du liant par mélange de clinker et de gypse. Domaine d'étude et notations

Dans le cas du clinker sulfoalumineux, la réaction d'hydratation principale, comme indiquée dans la partie bibliographie, correspond à l'équation



La réaction d'hydratation secondaire de la yeelimite, pouvant intervenir lorsque le gypse ou l'anhydrite n'est pas présent en quantité suffisante pour hydrater entièrement la yeelimite correspond, à l'équation



La proportion de gypse dans le matériau, c'est-à-dire en mélange avec le clinker, est exprimée par le nombre de moles de sulfate apportées par le gypse et l'anhydrite rapporté au nombre de moles de yeelimite. Ce rapport noté n a la forme suivante

$$n = \frac{\text{nombre de moles (gypse)} + \text{nombre de moles (anhydrite)}}{\text{nombre de moles (yeelimite)}} \quad (2.6)$$

Les moles d'anhydrite sont apportées par le clinker et celles de gypse par l'ajout de gypse que l'on réalise. Pour le clinker CSA1, le rapport n est de 1,01 sans ajout de gypse et pour le CSA2, il est de 0,89.

Quand $n < 2$, l'équation (2.4) se produit jusqu'à consommation totale du gypse, puis l'équation (2.5) a lieu.

Quand $n = 2$, l'équation (2.4) se produit et toute la yeelimite et tout le gypse sont consommés.

Quand $n > 2$, l'équation (2.4) se produit et toute la yeelimite est consommée, le gypse non consommé restant en excès.

Dans le cadre de ces travaux, les rapports n étudiés pour les bétons sont compris entre 1,01 et 6,74. Pour les mortiers, les formules étudiées ont un rapport n compris entre 1,01 et 5,87. Les formules de pâtes de ciment ont un rapport n compris entre 1,51 et 3,55.

Les notations qui seront utilisées pour discuter des résultats obtenus auront la forme suivante : les noms commenceront par P pour pâte de ciment, M pour mortier et B pour béton, le terme suivant indiquera le rapport $n \times 100$, et le dernier terme indiquera le rapport

e/l . Ainsi, pour une pâte avec un rapport n de 2,00 et un rapport e/l de 0,60, la notation est P200-60. La distinction entre les deux lots de clinker sera effectuée en début de chaque partie.

Pour l'étude du plan d'expériences, des notations différentes seront utilisées. Elles seront de la forme "Température - Taux d'alcalins - Rapport $n \times 100$ ".

L'ensemble des formules étudiées est présenté dans le paragraphe 2.4.

2.2.3 Formulation et méthode de malaxage des pâtes de ciment

Les pâtes de ciment sont obtenues en mélangeant du clinker sulfoalumineux des lots 1 ou 2, du gypse SULKAL DH BLEU et de l'eau distillée. Les proportions de chacun de ces constituants sont déterminées à partir des rapports e/l et n présentés précédemment.

Pour réaliser ces pâtes de ciment, le CSA et le gypse sont introduits dans cet ordre dans le malaxeur et mélangés pendant 1 minute et 30 secondes. L'eau est ensuite introduite dans le malaxeur. Le tout est mélangé pendant 1 minute. Un raclage de la cuve du malaxeur est alors réalisé avant de malaxer le mélange à nouveau pendant 30 secondes. Ce mélange est ensuite disposé dans le moule en deux couches successives, chaque couche étant vibrée.

2.2.4 Formulation et méthode de malaxage des mortiers

Les mortiers sont réalisés à partir de sable normalisé CEN EN 196-1 [9], de clinker sulfoalumineux des lots 1 ou 2, de gypse SULKAL DH BLEU et d'eau du réseau. La proportion massique entre sable et liant est de 3 : 1.

Les matériaux secs sont dans un premier temps introduits dans le malaxeur dans l'ordre suivant : le sable, le CSA puis le gypse. Ils sont alors mélangés pendant 1 minute et 30 secondes. Ensuite, l'eau est introduite dans la cuve du malaxeur. Le tout est mélangé 1 minute. Après raclage, on mélange à nouveau pendant 30 secondes. Le mélange est ensuite introduit dans le moule en deux couches et vibré à chaque couche.

2.2.5 Formulation et méthode de malaxage des bétons

Les bétons sont formulés en utilisant le logiciel Béton-LAB PRO en choisissant le critère de compacité optimale. La masse totale de liant est de $400\text{kg}/\text{m}^3$. Le squelette granulaire utilisé est le suivant :

- Sable 0/0,315 noté S1 : $80\text{kg}/\text{m}^3$
- Sable 0,315/1 noté S2 : $130\text{kg}/\text{m}^3$
- Sable 1/4 noté S3 : $330\text{kg}/\text{m}^3$
- Gravier 4/8 noté G1 : $300\text{kg}/\text{m}^3$
- Gravier 8/12 noté G2 : $805\text{kg}/\text{m}^3$

La courbe granulométrique est présentée sur la Fig. 2.5.

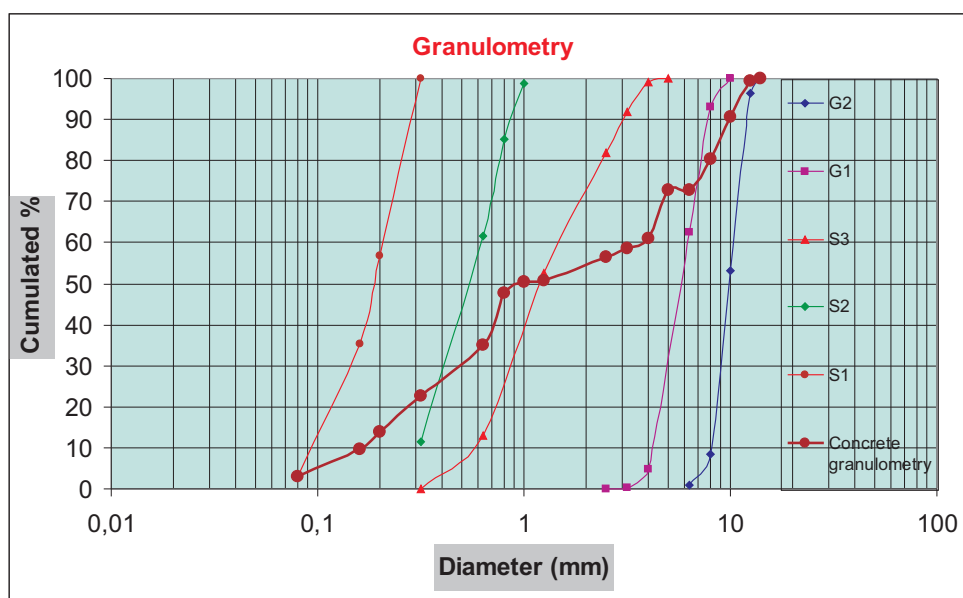


FIG. 2.5 – Squelette granulaire des bétons

Les granulats sont introduits dans un premier temps dans la cuve du malaxeur et mélangés pendant 1 minute à petite vitesse. Le gypse et le clinker sont alors introduits et mélangés pendant 1 minute à petite vitesse. L'eau est ajoutée. Le tout est malaxé 3 minutes à petite vitesse.

Par la suite, le mélange est versé dans des moules. Les moules utilisés sont les moules cylindriques en carton dont les dimensions ($\phi 11cm \times h 22cm$ ou $\phi 16cm \times h 32cm$) obéissent à la norme NF P18-400 [1]. L'affaissement des bétons mesuré d'après la norme NF EN12350-2 [5] étant supérieur ou égal à 10, la mise en place du béton dans le moule est réalisée par piquage. Cette méthode, définie dans la norme NF P18-423 [2], consiste dans le cas des moules cylindriques à introduire le béton en deux couches successives et à donner 10 coups par couche avec une tige en acier de diamètre $16mm$ et de longueur $600mm$. Après leur démoulage, les éprouvettes sont conservées dans une enceinte humide d'humidité relative supérieure ou égale à 90%.

2.3 Techniques expérimentales

Les techniques expérimentales qui ont été utilisées ainsi que les laboratoires où elles ont été réalisées sont listés dans le Tab. 2.8 et décrits par la suite.

Technique	Laboratoire
Résistance en compression	Équipe structures UR Navier à l'ENPC
Résistance en compression pour une partie du plan d'expériences	LREP Le Bourget
Expansion sur béton	Division PCM au LCPC Paris
Expansion sur mortier	Équipe structures UR Navier à l'ENPC
Expansion sur pâte de ciment	Division BCC au LCPC Paris
Retrait endogène sur mortier	Équipe structures UR Navier à l'ENPC
Retrait endogène sur pâte de ciment	Division BCC au LCPC Paris
Affaissement au mini-cône	Équipe structures UR Navier à l'ENPC
Écoulement au cône de Marsh	Équipe structures UR Navier à l'ENPC
Cinétique de durcissement par propagation d'ondes	Division BCC au LCPC Paris
Gammadensimétrie	Équipe milieux poreux UR Navier à l'ENPC
Porosité accessible à l'eau	Division PCM au LCPC Paris
Analyses thermiques	Division PCM au LCPC Paris
Diffraction des rayons X	Division PCM au LCPC Paris
DRX couplée à un traitement par Rietveld	Entreprise CTG Bergame Italie
Résonance magnétique nucléaire	Laboratoire CEMHTI-CNRS Orléans
Microscopie électronique à balayage	Division PCM au LCPC Paris

TAB. 2.8 – Récapitulatif des techniques expérimentales utilisées au cours de la thèse

2.3.1 Résistance à la compression des mortiers et des bétons

Les résistances en compression des mortiers et des bétons sont déterminées différemment du fait de la différence de dimension des éprouvettes. En effet, pour les bétons, les éprouvettes étudiées seront des cylindres dont les dimensions peuvent être $\phi 16\text{cm} \times h 32\text{cm}$ ou $\phi 11\text{cm} \times h 22\text{cm}$. Pour les mortiers, les éprouvettes étudiées sont des prismes de dimension $4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$. Les techniques utilisées pour ces deux catégories de matériaux sont présentées ici.

2.3.1.1 Sur béton

L'essai de résistance en compression sur béton est réalisé suivant la norme NF EN12390-3 [7]. Les éprouvettes testées sont cylindriques, leurs surfaces sont rectifiées [35] pour avoir des faces planes et parallèles. Elles sont ensuite comprimées entre les deux plateaux d'une presse de capacité de chargement maximale égale à 1000kN , voir Fig.2.6.



FIG. 2.6 – Montage de l'essai de compression du béton

La force appliquée sur la surface est alors mesurée et permet de remonter à la résistance par l'équation

$$f_c = \frac{10P}{S} \quad (2.7)$$

où f_c est la résistance à la compression, en MPa , P est la force maximale à la rupture, en N et S est la section de l'éprouvette, en mm^2 . La valeur de S est de $100mm^2$ pour les éprouvettes de dimension $\phi 11cm \times h 22cm$ et de $200mm^2$ pour celles de dimension $\phi 16cm \times h 32cm$.

Pour chaque formulation, trois éprouvettes sont testées pour permettre l'obtention d'une résistance moyenne.

2.3.1.2 Sur mortier

La technique de mesure de résistance en compression sur mortier est issue de la norme NF EN 196-1 [9]. Les éprouvettes testées sont prismatiques, de dimension $4 \times 4 \times 16cm^3$. Après leur démoulage à 24 heures, elles sont stockées à $20^\circ C$ dans l'eau ou dans une enceinte dont l'humidité relative est supérieure à 90%.

Avant de réaliser la résistance en compression, on utilise généralement un test de résistance en flexion. Pour cela, un dispositif spécifique est utilisé dans une machine de résistance en compression de capacité $10kN$. Ce dispositif, représenté Fig.2.7, est constitué de deux rouleaux d'appui en acier de $10mm$ de diamètre distants l'un de l'autre de $100mm$ et d'un rouleau de mise en charge, également en acier, de même diamètre et équidistant des deux premiers. La longueur de ces rouleaux est d'environ $50mm$.

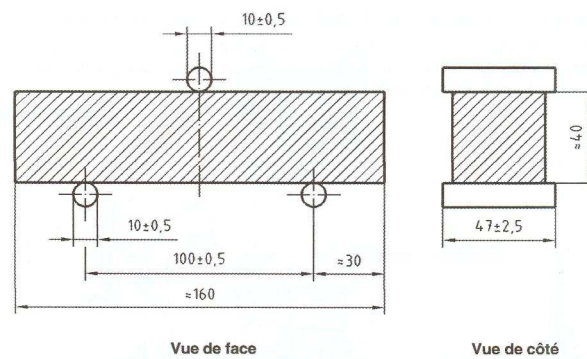
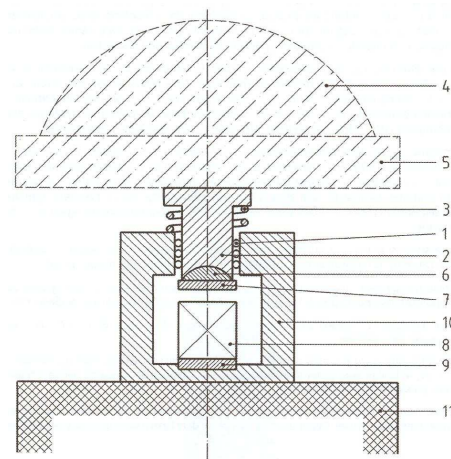


FIG. 2.7 – Principe du bâti de résistance en flexion [9]

Les demi-éprouvettes obtenues après la flexion sont par la suite testées en compression dans un dispositif adapté, voir Fig.2.8. La machine utilisée, dans laquelle le dispositif est introduit, doit permettre un taux de montée de charge de $(2400 \pm 200) N/s$. Ce dispositif permet la mise en place de l'éprouvette, de sorte que la compression se fait sur une partie de l'éprouvette de section $4 \times 4 cm^2$.



- 1 Roulement à billes
- 2 Assemblage coulissant
- 3 Ressort de rappel
- 4 Rotule sphérique de la machine
- 5 Plateau supérieur de la machine
- 6 Rotule sphérique du dispositif
- 7 Plateau supérieur du dispositif
- 8 Éprouvette
- 9 Plateau inférieur du dispositif
- 10 Plateau inférieur du dispositif
- 11 Plateau inférieur de la machine

FIG. 2.8 – Principe du bâti de résistance en compression [9]

Les deux moitiés de prisme obtenues par flexion sont testées, la force obtenue est alors notée F_c . Elle permet de remonter à la résistance en compression de l'éprouvette, par

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (2.8)$$

où R_c est la résistance à la compression, en MPa , F_c la charge maximale à la rupture, en N et 1600 l'aire des plateaux ou des plaques auxiliaires ($40mm \times 40mm$), en mm^2 .

Chaque demi-épreuve étant testée en résistance en compression, la résistance obtenue est une moyenne sur six éprouvettes (3×2 demies).

2.3.2 Déformations longitudinales des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons

Les déformations longitudinales mesurées dépendent du milieu de conservation des éprouvettes. Ainsi lorsque celles-ci sont conservées dans l'eau, le suivi dimensionnel réalisé est généralement de l'expansion. Lorsque les éprouvettes sont conservées à l'abri d'échanges hydriques avec l'extérieur, le suivi est du retrait endogène.

2.3.2.1 Essai d'expansion

Sur béton

Cet essai est réalisé sur des éprouvettes cylindriques de dimension $\phi 11cm \times h 22cm$. Sur ces éprouvettes, à 120° les unes des autres, des génératrices sont collées à l'aide de 2 plots équidistants de $10cm$ (au temps initial). Ce collage est effectué 2 jours après le démoulage. Par la suite les éprouvettes sont introduites dans l'eau et mesurées régulièrement, voir Fig.2.9. Trois éprouvettes par formulation sont suivies.



FIG. 2.9 – Disposition des plots et extensomètre

Sur mortier et pâte de ciment

Les mesures d'expansion s'inspirent de la technique décrite dans la norme NF P15-433 [4]. Les éprouvettes étudiées sont des prismes de dimension $4 \times 4 \times 16cm^3$ ou $7 \times 7 \times 28cm^3$ équipés à leurs extrémités de plots de mesure. Après le démoulage, l'éprouvette est mesurée afin de déterminer la taille initiale du matériau. Par la suite, l'éprouvette est introduite dans l'eau et mesurée régulièrement.

Trois éprouvettes sont mesurées pour chaque formulation afin d'établir une expansion moyenne. De plus, à chaque mesure, les éprouvettes sont pesées pour connaître leur variation de masse.

2.3.2.2 Essai de retrait endogène

Le retrait endogène est mesuré sur les mortiers et les pâtes de ciment, en utilisant la même méthode que celle utilisée pour l'expansion. Deux dimensions d'éprouvettes peuvent

donc être suivies ($4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$ ou $7 \times 7 \times 28\text{cm}^3$) en s'inspirant de la norme NF P15-433 [4]. Après avoir établi la dimension initiale de l'éprouvette, celle-ci est enveloppée de deux couches d'aluminium. L'aluminium a pour but de sceller le matériau et ainsi d'empêcher les échanges d'humidité avec l'extérieur. L'absence d'échanges est vérifiée pendant toute la durée des essais, en suivant la variation massique de l'éprouvette, une variation nulle indiquant que les conditions sont endogènes.

2.3.3 Caractérisation rhéologique des matériaux

Deux essais rhéologiques ont été utilisés dans ces travaux, les essais d'affaissement au mini-cône pour les mortiers et l'écoulement au cône de Marsh pour les pâtes de ciment. Ces méthodes sont donc présentées.

2.3.3.1 Affaissement au mini-cône

La rhéologie des mortiers au moment du gâchage, à la sortie du malaxeur, est déterminée par un essai d'affaissement au mini-cône. Pour cet essai, un cône métallique de hauteur 15cm est utilisé. La surface interne de ce cône est humidifiée pour éviter toute adhérence du mélange au cône. Les étapes de réalisation de cet essai sont représentées sur le schéma de la Fig. 2.10.



FIG. 2.10 – Schéma de la méthode de détermination de l'affaissement au mini-cône

Dans un premier temps, le mélange est introduit dans le cône jusqu'à mi-hauteur. Une tige métallique est alors utilisée pour homogénéiser le mélange, en donnant 10 coups répartis sur le volume du moule. Par la suite, le mélange est versé pour compléter le cône. La tige est alors à nouveau utilisée pour homogénéiser le mélange, en donnant 10 coups répartis sur le volume du cône. Après que le haut du cône a été arrasé pour enlever l'excédent du mélange, celui-ci est retiré verticalement. La hauteur de l'affaissement est alors mesurée.

2.3.3.2 Écoulement au cône de Marsh

La rhéologie des pâtes de ciment est caractérisée en utilisant le cône de Marsh, voir Fig. 2.11.



FIG. 2.11 – Dispositif de mesure au cône de Marsh

Cette mesure permet de déterminer la viscosité d'une pâte en mesurant le temps que met un volume donné de cette pâte pour passer à travers un orifice calibré. La fluidité du matériau est d'autant plus grande que le temps mesuré est court. Ce temps est en effet relié à la viscosité de la pâte et à la géométrie du cône [109].

Cette mesure est réalisée avec le cône de Marsh décrit dans la norme NF EN445 [11]. La valeur de la viscosité en $mPa.s$ est donnée par la courbe de la Fig. 2.12

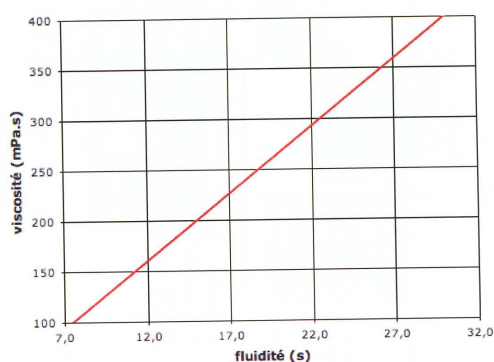


FIG. 2.12 – Courbe de détermination de la viscosité (pour un ajustage de 10mm)

La viscosité des différentes pâtes peut donc être déterminée à partir de cette courbe, avec la mesure du temps de passage.

2.3.4 Caractérisation de la cinétique de durcissement

La technique de caractérisation de la cinétique de durcissement utilisée dans ces travaux correspond aux mesures de propagation d'ondes. L'appareil BTPULS utilisé a été développé au sein du réseau des Laboratoires des Ponts et Chaussées. Le principe est le suivant [117] : une éprouvette cylindrique de taille $\phi 11cm \times h 22cm$ est placée entre un émetteur et un récepteur piézoélectriques qui travaillent en ondes longitudinales, voir Fig.2.13.



FIG. 2.13 – Valise BTPULS comportant 3 voies émetteurs/récepteurs. Un cylindre $\phi 11\text{cm} \times h 22\text{cm}$ est couplé à la voie 1 [117]

À intervalles réguliers, des impulsions électriques sont envoyées. Le temps de propagation T_p est enregistré automatiquement. Un tuyau en cuivre enroulé autour de l'éprouvette permet de la refroidir pendant l'expérience, évacuant ainsi la chaleur due à l'hydratation, voir Fig. 2.14. La température interne du matériau est mesurée pendant l'expérience à l'aide d'un thermocouple placé au centre de l'éprouvette.

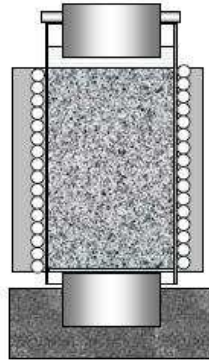


FIG. 2.14 – Schéma d'une éprouvette avec circuit de refroidissement [117]

La célérité V_L dans l'éprouvette est donc déterminée par l'équation :

$$V_L = h/T_p \quad (2.9)$$

où h est la hauteur de l'éprouvette et T_p le temps de propagation de l'onde au travers de l'éprouvette. Le suivi de la célérité permet de déterminer le temps de prise de l'éprouvette, par un changement de courbure de la courbe représentant la célérité en fonction du temps.

2.3.5 Caractérisation de la microstructure par la méthode de gamma-densimétrie

Le principe de la gammadensimétrie repose sur l'absorption des rayons gamma issus d'une source radioactive. La source utilisée est une source de césium. L'atome de césium 137 a une certaine probabilité de se désintégrer. Le flux N de photons émis suit une loi de décroissance radioactive

$$N = N_0 \exp(-t/T) \quad (2.10)$$

où N_0 désigne le flux de photons à l'instant $t=0$, t le temps écoulé et T la demi-vie du matériau. Dans le cas du césium, la demi-vie est de 30 ans.

Pendant l'expérience, le flux de photons gamma est considéré comme constant. Après avoir traversé le matériau, le flux N de photons transmis est mesuré en tenant compte de la correction de temps mort caractéristique de la chaîne de mesure. La loi (dite de Lambert) qui gouverne ce phénomène s'écrit

$$\ln(N_0/N) = \mu x \rho \quad (2.11)$$

où μ est le coefficient d'absorption du matériau en m^2/kg , ρ la densité du matériau en kg/m^3 , x l'épaisseur traversée par le rayonnement en m , N le nombre de photons reçus et N_0 le nombre de photons transmis. μ est déterminé à partir des paramètres de la formulation. On peut donc déduire de la mesure de la quantité de photons incidents et des photons reçus le produit $\mu x \rho$ qui renseigne sur la composition de l'échantillon, sa masse volumique et sa porosité.

Les mesures sont réalisées tous les 2mm avec un temps d'acquisition de 50 secondes. L'appareil utilisé est représenté sur la Fig. 2.15.

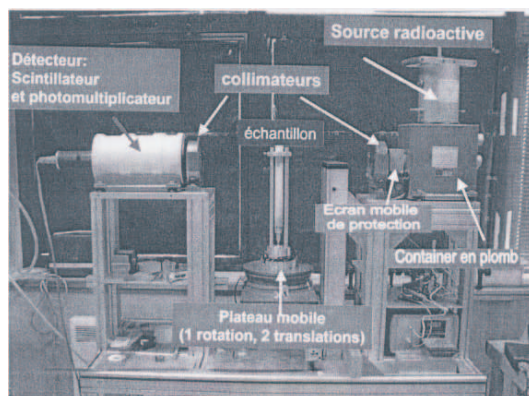


FIG. 2.15 – Appareillage de la gammadensimétrie

Le principe des essais de gammadensimétrie sur les pâtes de ciment de dimension $4 \times 4 \times 16cm^3$ est représenté par le schéma de la Fig. 2.16.

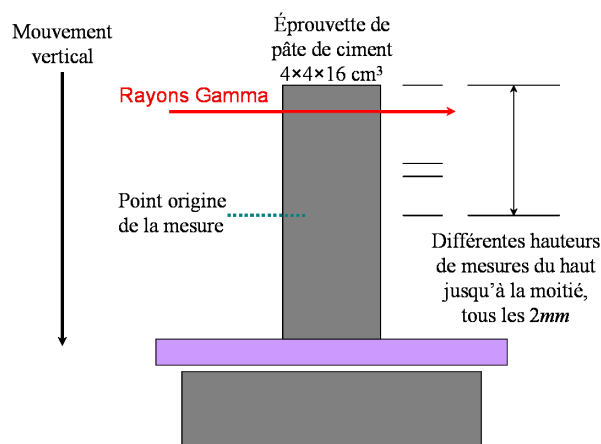


FIG. 2.16 – Essai de gammadensimétrie sur des éprouvettes de pâtes de ciment de dimension $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ entre le haut de l'éprouvette (80 mm) et le milieu de l'éprouvette (0 mm)

2.3.6 Détermination de la porosité accessible à l'eau

La méthode d'essai appliquée pour quantifier la porosité accessible à l'eau et la masse volumique apparente est celle recommandée par l'Association Française du Génie Civil et éditée en 1997 par l'AFPC - AFREM.

Cet essai consiste à saturer la porosité accessible à l'eau du matériau sous vide pour ensuite déterminer le volume d'eau présent dans les pores par une pesée hydrostatique. La masse sèche du matériau est ensuite obtenue après un séchage jusqu'à masse constante. La température de séchage recommandée est de 105°C . Cette température de séchage est adaptée pour les liants produisant des hydrates stables à cette température. Ce n'est pas le cas du CSA où l'hydrate principal est l'ettringite. À 105°C , le matériau est donc dégradé avec un endommagement de l'ettringite qui tend à surestimer la porosité accessible à l'eau. Une étude réalisée sur deux bétons, B485-65 et B293-63, à trois températures de séchage, 105°C , 80°C et 50°C , a donné les résultats présentés dans le Tab. 2.9.

	105°C	80°C	50°C
Porosité moyenne de B485-65 (%)	24,4	22,0	10,5
Porosité moyenne de B293-63 (%)		20,7	11,0

TAB. 2.9 – Porosité accessible à l'eau en fonction de la température de séchage

Les températures ont été déterminées en fonction du comportement de l'ettringite à la déshydratation. En effet, dès 50°C , l'ettringite commence à perdre des molécules d'eau qui la constituent [134, 133]. À 100°C , elle a ainsi perdu 20 à 24 des molécules d'eau la constituant. La température de séchage qui a été retenue dans le cadre de ces travaux est donc de 50°C .

2.3.7 Caractérisation chimique des matériaux

2.3.7.1 Préparation des échantillons

Pour analyser les éprouvettes par analyses thermiques, diffractométrie des rayons X et résonance magnétique nucléaire, celles-ci doivent être sous forme de poudre. Une prépara-

tion est nécessaire. Celle-ci doit permettre de réduire l'échantillon à l'état de poudre et de stopper l'hydratation de celui-ci.

Pour cela, l'éprouvette est dans un premier temps concassée. Elle est ensuite broyée jusqu'à ce que sa taille soit inférieure à $80\mu m$. La poudre ainsi obtenue est introduite dans un mélange d'éthanol et d'éther en proportion volumique 80/20. Elle est maintenue en agitation dans ce mélange 30 minutes avant d'être filtrée. Pour terminer, la poudre obtenue est séchée à $40^{\circ}C$ pendant 24 heures.

2.3.7.2 Les analyses thermiques différentielle et gravimétrique simultanées

Principe

L'analyse thermique se compose de deux types d'analyses, l'analyse thermique différentielle (notée ATD) et l'analyse thermogravimétrique (notée ATG), réalisées simultanément.

La première consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. Cette différence permet de déterminer les changements de phases du matériau. Elle se base sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. Ainsi, en plus de la détermination d'une réaction chimique de la poudre à une température donnée, il est possible de savoir si cette réaction est endothermique ou exothermique.

L'analyse thermogravimétrique se base sur la pesée de l'échantillon lors de sa montée en température. Chaque perte de masse est attribuée à une réaction chimique dans le système, par exemple une déshydratation.

Application au ciment

Dans le cas du béton, du mortier et de la pâte de ciment, ces analyses ont été réalisées entre la température du laboratoire ($20^{\circ}C$) et $1000^{\circ}C$ dans l'air avec une montée en température de $10^{\circ}C/min$. L'analyseur thermique utilisé est un analyseur simultané NETZSCH STA 409.

Les phases présentes dans les matériaux étudiés durant la thèse et qui se déshydratent dans cette gamme de température sont indiquées dans le Tab. 2.10 avec leur température de déshydratation.

Phase	Température ($^{\circ}C$)
Ettringite	92
C-S-H	120
Gypse	132
Gibbsite	280
Calcite	730

TAB. 2.10 – Phases et température de déshydratation

La limite de cette méthode est donc la superposition des températures de déshydratation qui ne permet pas de distinguer certaines phases les unes par rapport aux autres et donc d'utiliser cette méthode de manière quantitative.

2.3.7.3 La diffractométrie des rayons X

Principe

L'interaction des rayons X avec un cristal obéit à deux principes fondamentaux :

- une réflexion sur les plans cristallins
- une diffraction selon des angles bien déterminés.

Les cristaux constituent des réseaux naturels dont les intervalles caractéristiques sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X. Les rayons X sont donc diffractés par les cristaux et donnent des phénomènes d'interférence, voir Fig. 2.17.

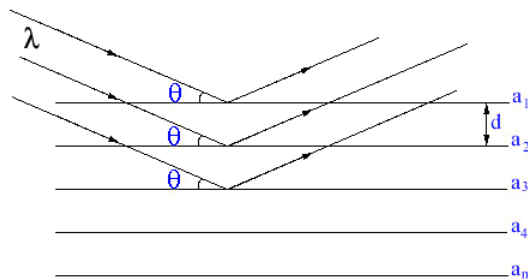


FIG. 2.17 – Principe de la loi de Bragg

Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.12)$$

où n est le nombre entier désignant l'ordre de la réflexion, λ la longueur d'onde du rayonnement X, d_{hkl} la distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller (h,k,l) et θ l'angle de diffraction.

Chaque espèce cristalline donne un diagramme de diffraction caractéristique. La méthode de diffraction des rayons X permet de déterminer les phases cristallisées présentes dans le matériau.

Application au ciment

Ces analyses ont été effectuées sur le diffractomètre PHILIPS PW 1830 avec le rayonnement K_α du cobalt et au moyen d'un compteur proportionnel. Elles sont enregistrées entre 4 et $70^\circ/2\theta$ sur les échantillons.

Les phases observables pour notre matériau sont l'ettringite, le gypse, l'anhydrite, la yeelimite et la bélite. La gibbsite, le monosulfoaluminate et les CSH ne sont pas détectés.

La limite de cette méthode est donc qu'elle permet de détecter uniquement les phases cristallisées dans le matériau. Elle ne permet pas non plus de détecter les phases dont la proportion est inférieure à 1%.

Méthode de Rietveld

La quantification des phases minéralogiques est possible à partir de la diffractométrie des rayons X. La technique utilisée au cours de la thèse est la méthode de Rietveld. En effet, à partir de l'intensité des pics, on peut obtenir la proportion massique de la phase correspondante.

Pour cela, on part de concentrations arbitraires des différentes phases et on simule le diffractogramme théorique correspondant. Par la suite, on ajuste les concentrations jusqu'à

rapprocher le diffractogramme simulé du diffractogramme mesuré. Ceci se fait en utilisant la méthode des moindres carrés.

Cette méthode de quantification permet de s'affranchir de la superposition éventuelle des pics.

2.3.7.4 La spectrométrie par résonance magnétique nucléaire

Principe

Cette méthode consiste à placer un échantillon dans un champ magnétique statique intense appelé champ principal B_0 , qui est dirigé suivant la direction z . Sous l'effet Zeeman, chaque ensemble de spins nucléaires possédant un moment magnétique non nul produit à l'équilibre une aimantation nucléaire macroscopique M , colinéaire à B_0 .

Le système est par la suite mis hors d'équilibre, en appliquant un champ magnétique résonant, c'est-à-dire oscillant à la fréquence de résonance caractéristique du noyau et du champ B_0 , c'est-à-dire à la fréquence de Larmor. L'aimantation M bascule alors dans le plan transversal. Par la suite, on arrête ce champ et on regarde l'équilibre dû à l'aimantation macroscopique qui précède autour du champ B_0 à une fréquence très proche de la fréquence de Larmor, voir Fig. 2.18.

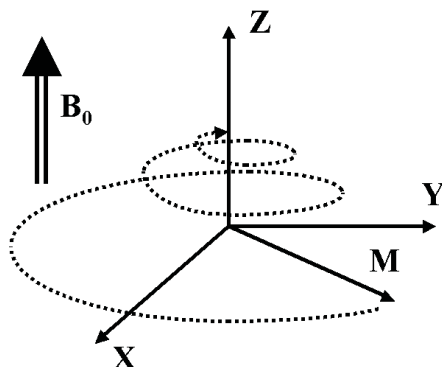


FIG. 2.18 – Retour de l'aimantation à son état d'équilibre

C'est cette différence de fréquence d'avec la fréquence de Larmor qui est fonction des différentes interactions locales. Ces interactions proviennent en grande partie des caractéristiques du nuage électronique entourant le noyau observé et donc de la liaison chimique. C'est pour cette raison que l'on peut distinguer différentes formes d'environnement du noyau en question.

L'avantage principal de la résonance magnétique nucléaire, qui est une spectroscopie "locale", est d'être capable de mettre en évidence des phases peu ou pas cristallisées.

Application au ciment

Dans le cas de la thèse le type de résonance magnétique nucléaire utilisé a été la RMN de l'aluminium ^{27}Al . Elle a été réalisée sur un appareil Bruker Avance 750MHz qui permet de part sa fréquence élevée d'obtenir des résultats précis et sur des quantités faibles.

Dans un premier temps, des phases de référence sont étudiées pour vérifier qu'elles apparaissent aux mêmes fréquences que la théorie. Par la suite, les échantillons sont étudiés. À partir des courbes en fréquence obtenues, le spectre est simulé en utilisant les fréquences théoriques. D'après l'aire des pics, la quantité des phases est déduite.

2.3.8 Examens microscopiques au microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est réalisée soit sur des fractures fraîches de l'échantillon que l'on souhaite observer, soit sur des surfaces polies de ce même échantillon.

2.3.8.1 Principe

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'interaction électron - matière. L'électron incident va interagir avec le noyau, les électrons les plus liés de la matière et les électrons des couches externes. En retour, des électrons vont être émis. Ils seront de plusieurs types selon la profondeur de pénétration des électrons incidents : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger et les photons X, voir Fig. 2.19. Les électrons Auger ne seront pas détaillés ici car ils n'ont pas été utilisés.

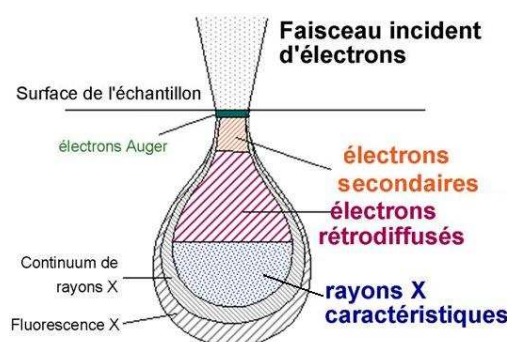


FIG. 2.19 – Poire de diffusion des électrons incidents

Les électrons secondaires résultent d'une interaction inélastique des électrons incidents avec le matériau. Ils proviennent d'une profondeur entre 3 et 20nm et sont facilement détectés.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui ont été déviés de leur trajectoire après une ou plusieurs interactions avec les atomes de la cible. Ils sont issus d'une interaction élastique avec la matière.

Les photons X résultent d'une interaction entre les électrons primaires à haute énergie et la couche externe de l'atome. L'analyse de ces rayons permet de connaître la nature chimique de l'atome. De ce fait, les photons X serviront à identifier la composition élémentaire des phases.

2.3.8.2 Application au ciment

Les observations ont été effectuées sur deux types de préparation :

- Des fractures fraîches des échantillons, obtenues au marteau, afin de préserver l'apparence et l'agencement des minéraux constitutifs du matériau.
- Des fragments d'échantillon prélevés par sciage, imprégnés de résine et polis jusqu'au micromètre (surfaces polies).

Ces préparations sont ensuite métallisées au carbone. Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope Philips XL30 équipé d'une microsonde EDAX DX 4i pour l'analyse en sélection d'énergie du spectre X émis (photons X).

Les cassures fraîches ont été observées en utilisant la technique des électrons secondaires qui donne une information topographique. La technique des électrons rétrodiffusés, qui

permet d'obtenir des images en contraste de numéro atomique, a été utilisée sur les surfaces polies.

La tension d'accélération des électrons est de 25keV pour l'imagerie en électrons secondaires, 20keV pour l'imagerie en électrons rétrodiffusés, et 15keV pour la microanalyse X.

2.4 Récapitulatif des formules étudiées

Les Tab. 2.11, 2.12 et 2.13 contiennent les formules qui ont été réalisées ainsi que les essais associés à chaque formule.

Les conditions de cure des éprouvettes sont précisées, distinguant les conservations dans l'eau, dans une atmosphère humide avec une humidité relative supérieure à 90% et dans l'aluminium selon les essais prévus. Toutes ces conservations ont lieu à 20°C .

Les échéances d'essais sont également indiquées. Dans le cas où aucune échéance n'est précisée, le suivi s'effectue sur des périodes de plusieurs jours.

CSA	Notation	Rapport n	Rapport e/l	Masses (kg)								Essais / Méthodes
				CSA	Gypse	Eau	Sable 0/0,315	Sable 0,315/1	Sable 1/4	Gravier 4/8	Gravier 8/12	
CSA1	B101-50	1,01	0,50	400	0	200	80	130	330	300	805	Mesures d'expansion - Conservation dans l'eau à 20° C
	B101-60		0,60			240						
	B101-70		0,70			280						
	B293-52	2,93	0,52	311	89	200	80	130	330	300	805	
	B293-63		0,63			240						
	B293-73		0,73			280						
	B485-54	4,85	0,54	254	146	200	80	130	330	300	805	
	B485-65		0,76			240						
	B485-76		0,76			280						
	B674-66	6,74	0,66	216	184	240	80	130	330	300	805	
B674-77	0,77		280									
CSA2	B200-62	2,00	0,62	341	59							Résistance en compression à 1, 7, 28, 90 et 180 jours - Conservation dans l'eau à 20° C
	B280-63	2,80	0,63	308	92	240	80	130	330	300	805	
	B366-64	3,66	0,64	279	121							

TAB. 2.11 – Récapitulatif des formules de béton réalisées pendant la thèse

CSA	Notation	Rapport n	Rapport e/l	Masses (g)					Essais / Méthodes
				CSA	Gypse	Eau	KOH	Sable	
CSA1	M485-54	4,85	0,54	285,7	164,3	225,0		1350	Observation de la fissuration $7 \times 7 \times 28$ HR>90% $4 \times 4 \times 16$ Eau
	M485-60		0,60			247,5			
	M485-65		0,65			270,0			
	M485-70		0,70			292,5			
	M485-76		0,76			315,0			
	M485-87		0,87			360,0			
CSA1	M101-60	1,01	0,60	450,0	0,0	270,0		1350	Affaissement au mini-cône $4 \times 4 \times 16cm^3$ HR>90% Rc à 1-3-7-28 jours $7 \times 7 \times 28cm^3$ Aluminium Retrait endogène $4 \times 4 \times 16cm^3$ HR>90% Fissuration éventuelle $4 \times 4 \times 16cm^3$ Eau Pour M200-60 et M445-60 : expansion, ATD/ATG, MEB $7 \times 7 \times 28cm^3$ Aluminium puis eau; Pour M200-60, M366-60, M445-60, M519-60 et M587-60 : retrait endogène, expansion, ATD/ATG, DRX, MEB, porosité à l'eau
	M200-60	2,00		405,0	56,9	258,1			
	M280-60	2,80		371,7	99,0	249,3			
	M366-60	3,66		342,7	135,6	241,7			
	M445-60	4,45		320,1	164,3	235,7			
	M519-60	5,19		301,2	188,1	230,7			
	M587-60	5,87		285,8	207,6	226,6			
CSA2	T°C-0-200	2,00	0,70	395,4	69,0	300,6	0	1350	Affaissement au mini-cône $4 \times 4 \times 16cm^3$ Eau Rc à 1-3-7-28-90-180 jours (Quand T°C=25°C) $4 \times 4 \times 16cm^3$ Eau Rc à 28-180 jours (Quand T°C=25°C, 45°C et 65°C) $7 \times 7 \times 28cm^3$ Aluminium Retrait endogène $7 \times 7 \times 28cm^3$ Eau Expansion
	T°C-0-280	2,80		363,7	109,1	292,2			
	T°C-0-366	3,66		334,6	145,9	284,5			
	T°C-0,2-200	2,00		395,4	69,0	300,6	1,63		
	T°C-0,2-280	2,80		363,7	109,1	292,2			
	T°C-0,2-366	3,66		334,6	145,9	284,5			
	T°C-0,4-200	2,00		395,4	69,0	300,6	3,26		
	T°C-0,4-280	2,80		363,7	109,1	292,2			
T°C-0,4-366	3,66	334,6	145,9	284,5					
CSA2	M151-60	1,51	0,60	626,4	61,4	392,2		2025	$\phi 11cm \times h 22cm$ Température interne Vitesse de propagation des ultrasons
	M200-60	2,00		593,2	103,5	383,4			
	M355-60	3,55		507,2	212,2	360,6			
	M200-70	2,00	0,70	593,2	103,5	450,9			
	M280-70	2,80		545,6	163,6	438,3			
	M366-70	3,66		501,9	218,8	426,7			

TAB. 2.12 – Récapitulatif des formules de mortier réalisées pendant la thèse

CSA	Notation	Rapport n	Rapport e/l	Masses (g)			Essais / Méthodes
				CSA	Gypse	Eau	
CSA2	P151-60	1,51	0,60	417,6	40,9	261,4	$4 \times 4 \times 16cm^3$ Eau Expansion $4 \times 4 \times 16cm^3$ Aluminium Retrait endogène DRX avec traitement des données par la méthode Rietveld, MEB, ATD/ATG, RMN (sur certaines) $4 \times 4 \times 16cm^3$ Eau Sur P200-60 et P445-60 : Gammadensimétrie Sur P200-60 : Essais de corrosion
	P200-60	2,00		395,4	69,0	255,6	
	P355-60	3,55		338,1	141,5	240,4	
	P445-60	4,45		311,9	174,6	233,5	
CSA1	P200-70	2,00	0,70	405,0	56,9	303,1	Écoulement au cône de Marsh
	P280-70	2,80		371,7	99,0	294,3	
	P366-70	3,66		342,7	135,6	286,7	

TAB. 2.13 – Récapitulatif des formules de pâte de ciment réalisées pendant la thèse

Chapitre 3

Domaine de stabilité dimensionnelle

Ce chapitre est consacré à la présentation des recherches qui ont été menées sur la stabilité des systèmes clinker sulfoalumineux - gypse.

Il présente les résultats obtenus expérimentalement sur la recherche du domaine de stabilité, ainsi que l'influence de différents facteurs tels que le milieu de cure, la quantité de gypse, la quantité d'eau (rapport eau/liant)... Enfin, il conclut sur un domaine de stabilité permettant l'utilisation de ces systèmes et les conditions d'utilisation du matériau.

Sommaire

3.1	Contexte et enjeux	107
3.2	Étude exploratoire	107
3.3	Influence de la formulation et des conditions de traitement sur la stabilité	110
3.3.1	Rapport <i>eau/liant</i>	110
3.3.2	Rapport <i>n</i>	111
3.3.2.1	Retrait endogène	112
3.3.2.2	Gonflement en milieu humide	118
3.3.2.3	Conclusion sur l'influence du rapport <i>n</i> sur la stabilité	124
3.3.3	Maturité du matériau et stabilité	124
3.3.4	Conclusion	126
3.4	Influence sur la stabilité de la température et des alcalins	126
3.4.1	Mise en place du plan d'expériences	127
3.4.1.1	Les facteurs	127
3.4.1.2	Les réponses	128
3.4.1.3	Les conditions expérimentales	128
3.4.2	Étude des réponses	130
3.4.2.1	Plan complet	130
3.4.2.2	Exploitation des résultats obtenus pour les mortiers à comportement stable	133
3.4.2.3	Exploitation des résultats obtenus pour les mortiers à comportement instable	141
3.4.3	Discussion	144
3.5	Conclusion sur le domaine de stabilité	145

3.1 Contexte et enjeux

La grande diversité de clinkers sulfoalumineux présentée dans la littérature ne permet pas de généraliser les résultats obtenus sur la stabilité dimensionnelle de ces matériaux. Ce type de clinker n'étant pas à ce jour normalisé en Europe, son utilisation nécessite d'étudier pour chaque nouveau clinker, la stabilité dimensionnelle associée, lorsqu'on ajoute des quantités de gypse variables.

En effet, une mauvaise connaissance de la stabilité du matériau pourrait être préjudiciable aux éléments fabriqués, voire aux ouvrages, ces matériaux présentant dans certains cas de l'expansion pouvant conduire à de la fissuration. Au contraire, une connaissance suffisante permettrait de profiter des propriétés d'expansion. Dans la suite du mémoire, il sera fait référence à la stabilité du matériau, signifiant à chaque fois que l'on parle de stabilité dimensionnelle du matériau.

Une première étude avait été menée à l'UR Navier (anciennement LAMI) sur la stabilité de bétons à base de clinker sulfoalumineux, lors du post doctorat de Viet Hung N'Guyen. Celle-ci a été poursuivie et a servi de base aux études sur mortiers réalisées pendant la thèse. Ainsi l'influence de la formulation, déjà investiguée lors de l'étude sur béton, a été étudiée plus en détails sur des mortiers. L'influence de la maturité sur la stabilité a également été déterminée.

L'ettringite étant l'hydrate principal de ces matériaux, une étude a porté sur l'impact du taux d'alcalins et de la température sur la stabilité du liant. En effet, ces deux paramètres influent sur la solubilité de l'ettringite, ce qui dans le cas des ciments Portland peut conduire à des phénomènes de réaction sulfatique interne.

Ce chapitre présentera donc les résultats de ces différentes études, avant de conclure sur le domaine de stabilité de ces matériaux et les conditions nécessaires à cette stabilité.

3.2 Étude exploratoire

Le lecteur pourra se reporter au chapitre 2 pour les notations abrégées et le détail des expérimentations. L'étude, initiée par Viet Hung N'Guyen sur le clinker CSA1 (fabrication des éprouvettes) et continuée tout au long de la thèse (suivi de l'expansion des éprouvettes), portait sur l'influence des rapports n et e/l sur l'expansion de bétons. L'étude exploratoire s'intéresse à un domaine étendu pour la valeur du rapport n , compris entre 1,01, correspondant à un déficit de gypse par rapport à la teneur en clinker, et un rapport n de 6,74, correspondant à un excès de gypse relativement important.

Les bétons étudiés ont été formulés et fabriqués d'après les méthodes décrites dans le paragraphe 2.2.5. Les mesures d'expansion ont été réalisées sur des éprouvettes de béton immergées dans l'eau à $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Celles-ci ont été équipées de plots de mesure pour permettre leurs suivis dimensionnels, comme décrit dans la méthode 2.3.2.1. Les résultats obtenus sont présentés sur la Fig. 3.1.

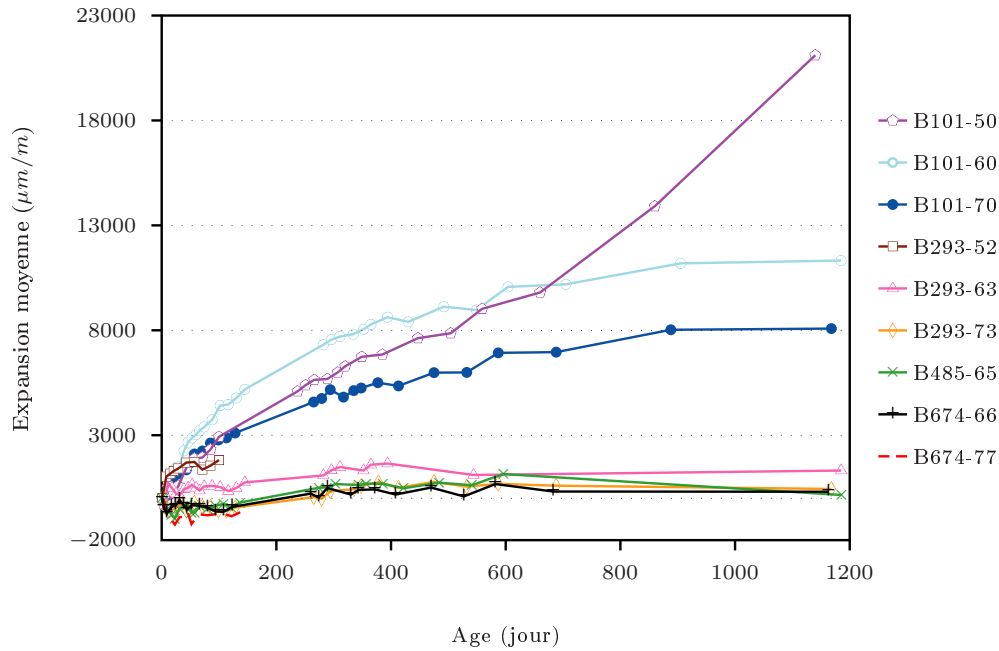


FIG. 3.1 – Expansion longitudinale des bétons au cours du temps - Début des mesures à 25 heures - B485-54 et B485-75 ne sont pas présentés car ils ont fissuré avant la seconde mesure. Les écart-types obtenus pour ces mesures sont compris entre $33\mu m/m$ et $62\mu m/m$ selon la formulation

Les résultats sur bétons montrent donc que lorsque le rapport n est inférieur à 2, les formules étudiées sont expansives. Ce rapport correspond à un ajout de gypse qui n'est pas suffisant pour que le gypse et la yeelimite soient dans les conditions stoechiométriques. Les bétons B101-60 et B101-70 présentent un palier d'expansion, la stabilisation s'opérant après environ 900 jours à respectivement $12000\mu m/m$ et $8000\mu m/m$. Le béton B101-50 présente une augmentation de son expansion après 700 jours particulièrement importante, atteignant $22000\mu m/m$ à 1150 jours. Cette expansion des bétons ayant un rapport n inférieur à 2 est en accord avec la littérature. En effet, lorsque l'apport de gypse n'est pas suffisant pour hydrater toute la yeelimite, la yeelimite restante réagit directement avec l'eau pour former du monosulfoaluminate [76, 101]. Cet hydrate étant métastable à $20^\circ C$, il tend à se dissoudre, favorisant la précipitation d'ettringite et d'aluminate tricalcique hydraté (C_3AH_6) [51] dans une matrice durcie. Ceci peut entraîner l'expansion du matériau [22]. Cette réaction dépend de l'équilibre entre les phases du système [51], elle peut donc être lente avec, comme pour ces bétons, des gonflements sur plusieurs années.

Lorsque le rapport n est supérieur ou égal à 2, c'est-à-dire permet l'hydratation totale de la yeelimite avec le gypse, deux cas de figure se présentent. Le matériau peut être stable (expansion $< 1000\mu m/m$). Il peut également être instable avec de l'expansion pouvant conduire à de la fissuration. Ainsi, deux bétons jugés instables n'ont pas conduit à la fissuration : B293-52 (expansion de $1800\mu m/m$), B293-63 ($1300\mu m/m$).

Brunetaud *et al.* [39], dans leur étude sur l'impact de l'expansion due à la formation différée d'ettringite sur les propriétés mécaniques de bétons Portland, ont classé les expansions des bétons en trois catégories. La première correspond à une expansion inférieure à $400\mu m/m$, considérée comme négligeable. La deuxième correspond à un gonflement faible avec une expansion linéaire en fonction du temps, dont l'amplitude finale est comprise entre 400 et $2000\mu m/m$. Selon Brunetaud *et al.*, cette expansion est limitée par la rigi-

dité du matériau et n'affecte pas les propriétés mécaniques du béton, au moins jusqu'à $1000\mu m/m$. La troisième catégorie d'expansion correspond à une expansion importante de forme sigmoïde qui excède généralement $4000\mu m/m$. Dans ce dernier cas, cette expansion affecte les propriétés mécaniques en les diminuant. Ils ont ainsi conclu qu'une valeur finale d'expansion de $2000\mu m/m$ est un bon indicateur pour différencier une expansion faible et linéaire d'une potentielle expansion sigmoïde. La représentation d'une courbe sigmoïde est donnée par Brunetaud [38], voir Fig. 3.2.

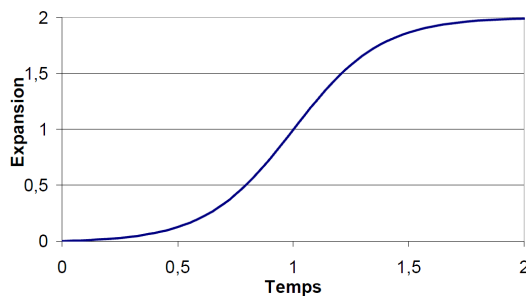


FIG. 3.2 – Représentation graphique la courbe en “S” [38]

L'équation correspondant à cette courbe est

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} \frac{1 - e^{-\frac{t}{\tau_{car}}}}{1 + e^{-\frac{t - \tau_{lat}}{\tau_{car}}}}. \quad (3.1)$$

où ε_{∞} fixe la valeur maximale du gonflement, τ_{lat} définit la position du point d'inflexion et τ_{car} modifie la pente au point d'inflexion. Cette courbe est symétrique par rapport au point d'inflexion. Les faciès des courbes d'expansion que nous avons obtenus ne concordent pas avec ceux obtenus par Brunetaud. Ceci est attribué à l'absence de période de latence dans le cas des bétons sulfoalumineux présentant de l'expansion. Les courbes d'expansion des bétons ne peuvent donc pas être modélisées par l'équation des courbes en “S”.

Compte tenu des résultats obtenus par Brunetaud, la valeur retenue pour déterminer l'expansion de nos matériaux est de $1000\mu m/m$. En effet, entre l'expansion de $1000\mu m/m$ et celle de $2000\mu m/m$, les propriétés mécaniques des bétons peuvent être diminuées.

Cette étude exploratoire montre qu'il est possible de formuler des liants à base de CSA avec des rapports n relativement élevés. Cependant, la disparité des résultats ne permet aucune conclusion supplémentaire. Ainsi l'influence des rapports n et e/l sur l'expansion des bétons ne peut pas être déterminée. Les études sur mortiers doivent permettre d'étudier plus en détails ces comportements. Nous proposons ici un classement des matériaux en fonction des déformations mesurées à long terme. Ce classement permet de fixer le vocabulaire utilisé par la suite. Les valeurs à partir desquelles nous considérons qu'une expansion ou un retrait est important sont indiquées dans le Tab. 3.1.

Déformation longitudinale ($\mu m/m$)	$\varepsilon < -250$	$-250 < \varepsilon < 0$	$0 < \varepsilon < 1000$	$\varepsilon > 1000$
Mortier ou béton	Stable avec retrait endogène important	Stable avec retrait endogène modéré	Stable avec expansion modérée	Instable avec expansion Risque de fissuration

TAB. 3.1 – Limites du domaine de stabilité

3.3 Influence de la formulation et des conditions de traitement sur la stabilité

Afin de déterminer quels sont les ajouts de gypse envisageables, il est nécessaire de déterminer un domaine de stabilité dimensionnelle pour les matériaux à base de CSA et de gypse. En effet, selon les applications visées, il faut savoir prédire si le matériau présentera de la fissuration, un retrait compensé ou un retrait ($\varepsilon < -250$). Pour cela, deux aspects ont été étudiés, la formulation, c'est-à-dire le rapport e/l et le rapport n , et l'aspect maturité du matériau - stabilité.

Ces études ont été menées sur des pâtes de ciment et des mortiers. La formulation et la fabrication de ces matériaux sont expliquées respectivement dans les paragraphes 2.2.3 et 2.2.4. Différents milieux de conservation sont utilisés dans les travaux présentés :

- À l'abri de tout échange hydrique avec l'extérieur, appelé "en conservation scellée" ;
- Dans une atmosphère avec une humidité relative supérieure à 90%, appelé "en environnement humide" ;
- Dans l'eau appelé "en immersion".

3.3.1 Rapport eau/liant

Le clinker utilisé pour fabriquer les matériaux de cette étude est le CSA1. Les résultats sur bétons montrent que pour certaines formules instables ($n=4,85$), la quantité d'eau de gâchage influe sur le comportement dimensionnel des matériaux. Nous avons donc décidé d'étudier l'influence du rapport e/l pour le mortier M485 ($n=4,85$), afin d'éclaircir les résultats obtenus sur B485 (fissuration non systématique). Pour cela, 6 rapports e/l différents ont été fixés.

Le rapport e/l le plus petit est de 0,54, afin d'éviter que des difficultés de mise en œuvre n'apparaissent. Les rapports e/l étudiés sont présentés dans le Tab. 3.2.

Rapport e/l	0,54	0,60	0,65	0,70	0,76	0,87
Désignation	M485-54	M485-60	M485-65	M485-70	M485-76	M485-87

TAB. 3.2 – Rapports e/l fixés et désignations des mortiers (voir paragraphe 2.2.1 pour la définition de e/l)

Ces rapports ont été choisis pour permettre une comparaison avec l'étude sur béton et en particulier pour permettre de vérifier si M485-65 ne fissure pas (la formule de béton équivalente ne fissure pas, voir Fig.3.1). Deux tailles d'éprouvettes ont été réalisées et

conservées dans des milieux différents. Ainsi les mortiers de dimension $4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$ ont été conservés dans une enceinte où l'hygrométrie est proche de 100%. Les mortiers de dimension $7 \times 7 \times 28\text{cm}^3$ ont été immergés dans de l'eau du réseau à $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Le mortier M485-87 a présenté un ressuage important, il a donc été exclu de l'étude.

Pour l'ensemble des mortiers, dans les deux conditions de conservation, des fissures sont apparues dans les 10 premiers jours de l'hydratation. La photo du mortier M485-76 à 7 jours, conservé en immersion, est présentée sur la Fig. 3.3.



FIG. 3.3 – Photo du mortier M485-76 à l'âge de 7 jours, de dimension $7 \times 7 \times 28\text{cm}^3$ démoulé à 24 heures puis immergé

Le faciès de fissuration des autres mortiers (de dimensions $4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$ et $7 \times 7 \times 28\text{cm}^3$) est le même que celui présenté sur la Fig. 3.3. Les résultats sur bétons, pour un rapport n fixé, montraient des différences de comportement en fonction du rapport e/l utilisé. Au contraire, les mortiers instables le sont quel que soit le rapport e/l .

Dans la suite des essais, le rapport e/l retenu sera donc de 0,60. Celui-ci permet un compromis entre la rhéologie (étude sur la rhéologie présentée dans le paragraphe 5.1.1) et l'absence de ségrégation ou de ressuage. Cependant, nous verrons que dans le cas du plan d'expériences factoriel, un rapport e/l de 0,70 sera nécessaire pour satisfaire à la mise en place des matériaux avec ajout d'alcalins.

Pour des raisons de logistique, les études suivantes sont réalisées sur des mortiers et des pâtes de ciment. Ces premiers résultats montrent clairement que nos conditions d'essai sont plus sévères que celles que nous aurions pu avoir en travaillant sur des bétons. L'effet du traitement en milieu humide étant plus rapide pour des éprouvettes de petite taille.

3.3.2 Rapport n

Pour déterminer l'influence des proportions de gypse ajouté par rapport au clinker, un programme d'essai a été mis en œuvre en formulant des mortiers de rapport n compris entre 1,01 et 5,87 et de rapport e/l de 0,60. Des essais sur pâtes de ciment de rapport n compris entre 1,51 et 4,45, et de rapport e/l de 0,60, ont également été réalisés pour valider les études sur mortiers.

Deux études ont été menées :

- La première porte sur la mesure du retrait endogène. Ainsi, les variations observées seront attribuées uniquement au matériau et non aux conditions extérieures. Ces mesures sur mortiers seront par la suite vérifiées sur des pâtes de ciment ;
- La deuxième étude s'intéresse aux comportements des mortiers en ambiance humide. En effet, le stockage des éprouvettes en environnement humide ou en immersion dans l'eau permet d'accélérer les phénomènes d'instabilité pouvant intervenir en conditions courantes d'utilisation des matériaux. Le comportement des mortiers dans cet environnement sera observé en deux temps. Tout d'abord, une étude prospective

consistera à évaluer visuellement le risque d'endommagement en fonction du rapport n . Par la suite, deux de ces mortiers seront immergés dans l'eau et suivis pour évaluer l'amplitude de gonflement d'un mortier à priori stable et d'un autre à priori instable. Des essais sur pâtes viendront compléter cette étude pour valider les conclusions sur mortiers.

3.3.2.1 Retrait endogène

Les études présentées dans la littérature ont surtout porté sur les variations dimensionnelles de ces matériaux, immergés [102], dans un environnement humide [115, 89, 102], ou dans l'air (avec une humidité relative comprise entre 50 et 90%) [115, 102]. Ainsi, il semble que peu d'études se soient intéressées au comportement de ces matériaux en condition scellée.

Le retrait endogène a été mesuré sur des mortiers de rapport n compris entre 1,01 et 5,87 et dont le rapport e/l est fixé à 0,60.

Les mortiers de dimension $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$ sont équipés à leurs extrémités de plots de mesure. La méthodologie est décrite dans le paragraphe 2.3.2.2. Les résultats obtenus sont présentés sur la Fig. 3.4.

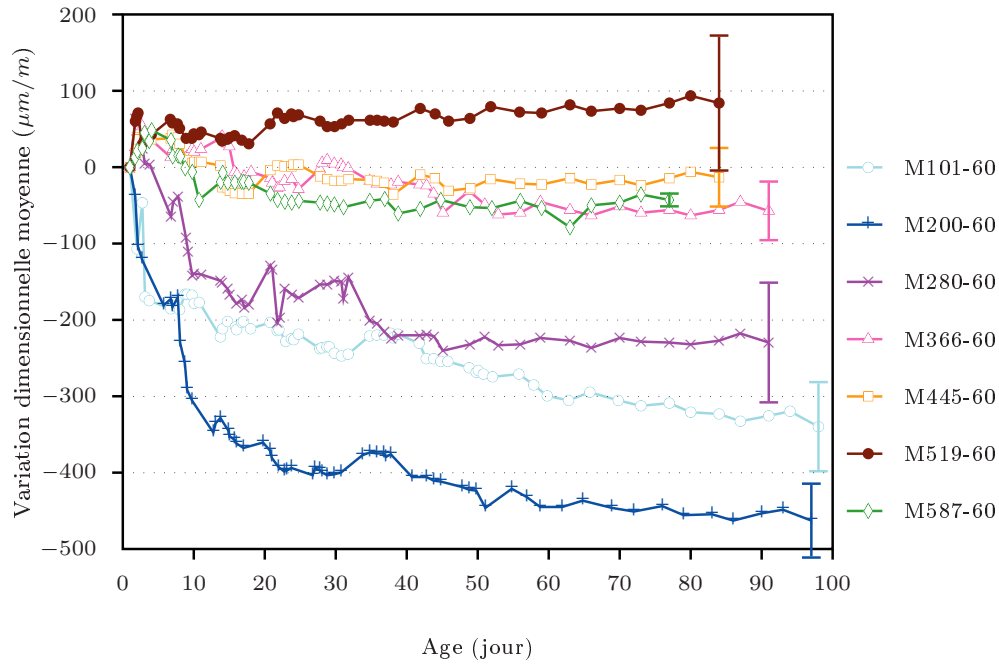


FIG. 3.4 – Suivi des déformations longitudinales de mortiers conservés en condition scellée (moyenne sur 3 éprouvettes avec représentation du double écart-type pour chaque formule). Début des mesures à 24 heures.

Les comportements des mortiers en condition scellée se divisent en deux catégories. Pour $n < 2,80$, les mortiers présentent un retrait important, inférieur à $-200 \mu\text{m}/\text{m}$. Pour $n \geq 3,66$, les mortiers présentent un retrait faible voir nul, compris entre -100 et $100 \mu\text{m}/\text{m}$.

Afin de confirmer ces résultats sur pâtes, des éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ de pâtes de ciment ont été réalisées et conservées en condition scellée. Les retraits correspondants sont représentés sur la Fig. 3.5.

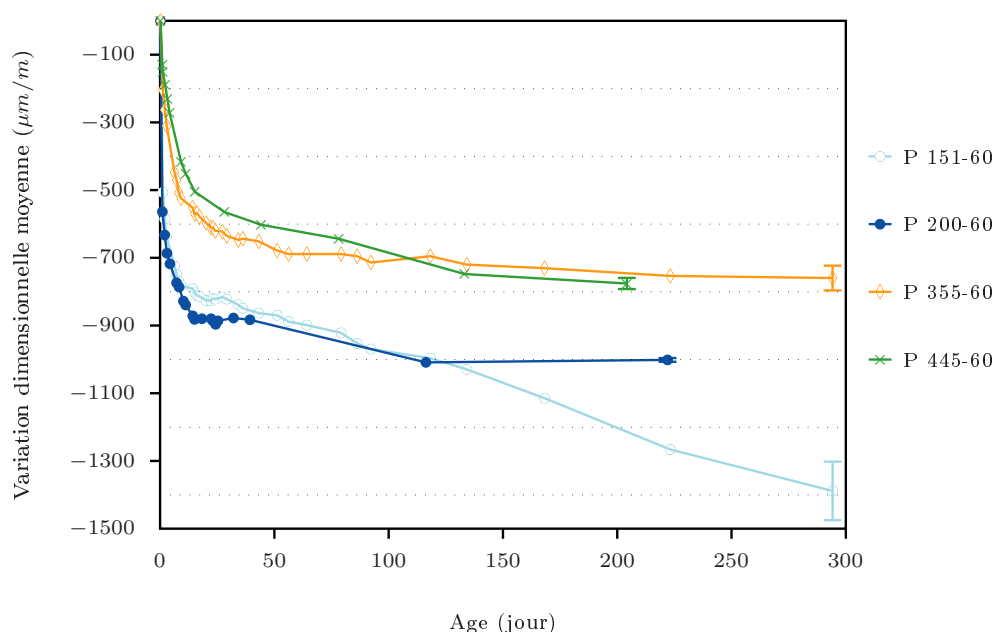


FIG. 3.5 – Suivi des déformations longitudinales de pâtes de ciment (moyenne sur 3 éprouvettes et représentation pour chaque formule du double écart-type), démoulées à 4 heures, conservées en condition scellée

La pâte de ciment P151-60 présente un retrait endogène important, de l'ordre de $-1400\mu m/m$ à 300 jours. Ce retrait s'avère continu, sans avoir atteint de palier à 300 jours. L'absence de perte de masse confirme que la mesure n'est pas due à la dessiccation. La pâte P200-60 présente elle aussi un retrait important lequel coïncide jusqu'à 100 jours avec celui de P151-60. Cependant, à 220 jours, son retrait plafonne à $-1000\mu m/m$. Les deux autres pâtes de ciment, P355-60 et P445-60, présentent des retraits plus faibles qui atteignent rapidement un palier (à environ 50 jours). Leur retrait est alors de l'ordre de $-800\mu m/m$.

Les mesures sur pâtes de ciment débutent à 4 heures tandis que celles sur mortiers à 24 heures, ainsi en toute rigueur, les valeurs obtenues sur mortiers et pâtes de ciment ne peuvent pas être comparées. Néanmoins, les évolutions en fonction de n sont similaires, puisque plus le rapport n du matériau est important, plus le retrait est faible. Une représentation du retrait en fonction du rapport n est présenté sur la Fig. 3.6.

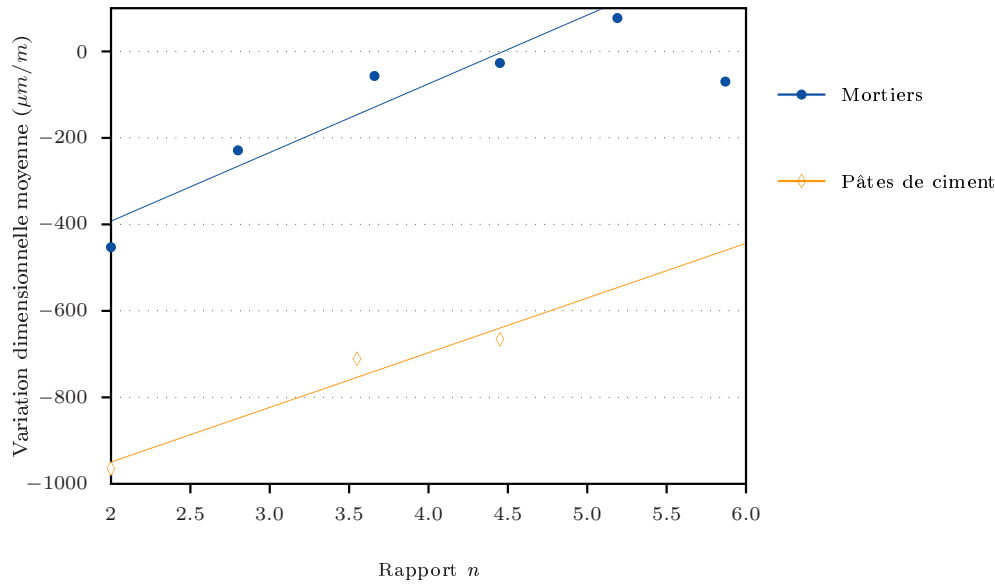


FIG. 3.6 – Suivi des déformations longitudinales des matériaux, conservés en condition scellée, en fonction du rapport n

Le mortier M151-60 ayant une hydratation différente des autres mortiers (formation de monosulfoaluminate), ses résultats ne sont pas représentés sur les courbes, de même pour P151-60. Seul le mortier M587-60 présente un comportement différent puisque son retrait est éloigné de la courbe de tendance.

Cette relation entre retrait endogène et rapport n peut être expliquée. En effet, l'origine du retrait endogène réside dans des phénomènes physico-chimiques accompagnant l'hydratation du ciment. Trois phénomènes sont en cause [24, 33, 110, 99] :

La contraction de Le Chatelier (c'est-à-dire le retrait chimique total). Elle se produit avant la prise et réside dans le fait que le volume absolu des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes absolus initiaux des matériaux (du ciment anhydre et de l'eau).

Le retrait d'autodessiccation. Il est la conséquence de la contraction de Le Chatelier. Il se produit après la prise lorsqu'un squelette rigide s'est formé. L'autodessiccation se traduit physiquement par une baisse de l'humidité relative interne du matériau. La contraction de Le Chatelier qui se produit provoque alors des tensions capillaires des membranes à l'interface liquide/solide.

Le gonflement chimique, qui reste mal expliqué. Il est observé dans certains matériaux où, malgré la présence des deux retraits précédents, le matériau conservé en condition scellée présente du gonflement.

La contraction de Le Chatelier des mortiers peut être calculée à partir des réactions d'hydratation, des masses molaires et des densités des phases. Garcia [33] a réalisé ce calcul dans le cas de matériaux à base de clinker Portland. Elle a ainsi montré que la réaction principale d'hydratation de ces systèmes, hydratation de l'alite, s'accompagne d'une diminution du volume absolu total de 16,5%. Ce calcul permet donc d'estimer la contraction de Le Chatelier théorique, c'est-à-dire correspondant à des réactions d'hydratation totales. Nous l'avons donc calculée pour les matériaux sulfoalumineux.

Variation de volume molaire dans l'hydratation de la yeelite

Le calcul de la contraction de Le Chatelier (CLC) intervenant lors de l'hydratation totale de la yeelite se base sur les masses molaires et les densités des différentes phases anhydres et hydratées indiquées dans le Tab. 3.3.

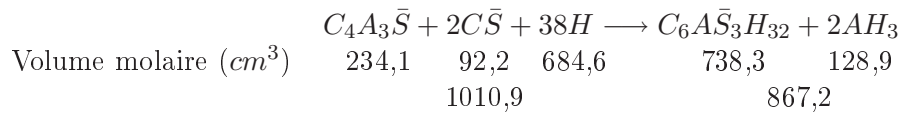
	C_4A_3S	CSH_2	CS	H	$C_6AS_3H_{32}$	AH_3
Masse molaire (g/mol)	610,3	172,2	136,1	18,0	1255,1	156,0
Densité	2,61	2,31	2,95	1,00	1,70	2,42

TAB. 3.3 – Masses molaires et densités des phases intervenant dans l'hydratation de la yeelite

À partir de ces données, les volumes molaires de chaque phase sont calculés. Le volume molaire du mélange initial est alors comparé à celui du matériau hydraté.

Deux réactions d'hydratation de la yeelite sont considérées. La première correspond à l'hydratation de la yeelite avec l'anhydrite. La seconde correspond à l'hydratation de la yeelite avec le gypse. Pour chacune de ces réactions les volumes molaires sont déterminés et indiqués sous les équations des réactions.

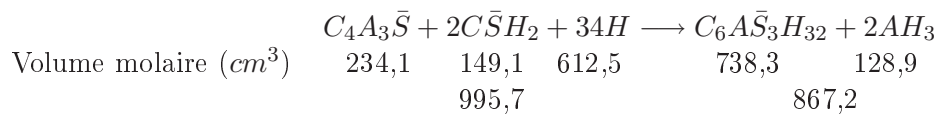
La réaction d'hydratation de la yeelite avec l'anhydrite et l'eau ainsi que les volumes molaires associés sont les suivants :



Le volume molaire des constituants initiaux de la réaction d'hydratation de la yeelite avec l'anhydrite et l'eau est de $1010,9cm^3$. Celui des produits d'hydratation obtenus est de $867,2cm^3$.

Le déficit théorique en volume associé à cette réaction d'hydratation est donc de 14,2%.

L'équation de la réaction d'hydratation de la yeelite avec le gypse et l'eau ainsi que les volumes molaires associés sont les suivants :



Les constituants initiaux de la réaction d'hydratation de la yeelite avec le gypse et l'eau ont un volume molaire de $995,7cm^3$. Les produits d'hydratation obtenus ont un volume molaire de $867,2cm^3$.

Le déficit théorique en volume associé à cette réaction d'hydratation est donc de 12,9%.

Plus le mortier contiendra du gypse, plus sa CLC sera faible. De ce fait, la CLC diminue avec le rapport n .

La CLC de ces matériaux est donc plus faible que celle obtenue pour le ciment Portland (16,5% en théorie pour l'hydratation du C_3S [33]).

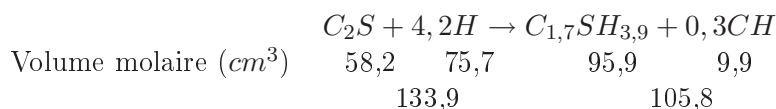
Variation de volume molaire dans l'hydratation de la bélite

L'hydratation de la bélite entraîne également une CLC. Celle-ci est calculée, comme pour l'hydratation de la yeelimite, à partir des masses molaires et des densités des phases anhydres et hydratées. Ces données sont indiquées dans le Tab. 3.4.

	C_2S	H	CSH	CH
Masse molaire (g/mol)	192,2	18,0	225,4	74,0
Densité	3,30	1,00	2,35	2,24

TAB. 3.4 – Masses molaires et densités des phases intervenant dans l'hydratation de la bélite

La bélite s'hydrate avec l'eau pour former des silicates de calcium hydratés et de la portlandite. La stœchiométrie retenue pour les silicates de calcium hydratés est la plus reconnue à ce jour dans les systèmes Portland [33]. Il s'agit de $C_{1,7}SH_{3,9}$. Les volumes molaires des différentes phases ont été calculés et sont indiqués en dessous de l'équation d'hydratation.



D'après les volumes molaires des phases, le volume molaire initial de la bélite avec l'eau est de $133,9cm^3$ et celui des phases hydratées est de $105,8cm^3$.

Le déficit en volume associé à cette réaction d'hydratation est donc de l'ordre de 21,0%.

Les CLC que nous avons calculées sont reprises dans le Tab. 3.5 pour les réactions d'hydratation de la yeelimite et de la bélite.

$C_4A_3\bar{S} + C\bar{S}$	$C_4A_3\bar{S} + C\bar{S}H_2$	C_2S
14,2%	12,9%	21,0%

TAB. 3.5 – Contractions de Le Chatelier théoriques des différentes réactions d'hydratation

Nous avons ensuite calculé les CLC des mortiers étudiés. Ce calcul se base sur les quantités de phases présentes initialement dans le mélange et en utilisant la même méthode de calculs que précédemment. L'hypothèse émise pour réaliser ce calcul est que l'hydratation est totale et que $C\bar{S}$ est consommée en totalité. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le Tab. 3.6.

La CLC diminue avec l'augmentation du rapport n . Cette CLC tient compte d'une part, de la CLC de chaque réaction d'hydratation, d'autre part, de la quantité d'hydrates formés. Compte tenu du fait que les matériaux ont été formulés à masse de liant constante, augmenter n revient à augmenter la proportion de gypse dans les matériaux et donc à diminuer la quantité d'hydrates formés. Ceci explique la diminution de la CLC quand n augmente.

Rapport n	2,00	2,80	3,66	4,45	5,19	5,87
CLC (%)	6,3	5,8	5,3	5,0	4,7	4,5
Retrait mesuré ($\mu m/m$)	-453	-229	-57	-27	77	-70

TAB. 3.6 – CLC théorique des différentes formules de mortiers ainsi que retrait mesuré pour ces mêmes mortiers, fabriqués avec le clinker CSA1

La relation entre les CLC théoriques et les retraits endogènes mesurés à 90 jours est représentée sur la Fig. 3.7.

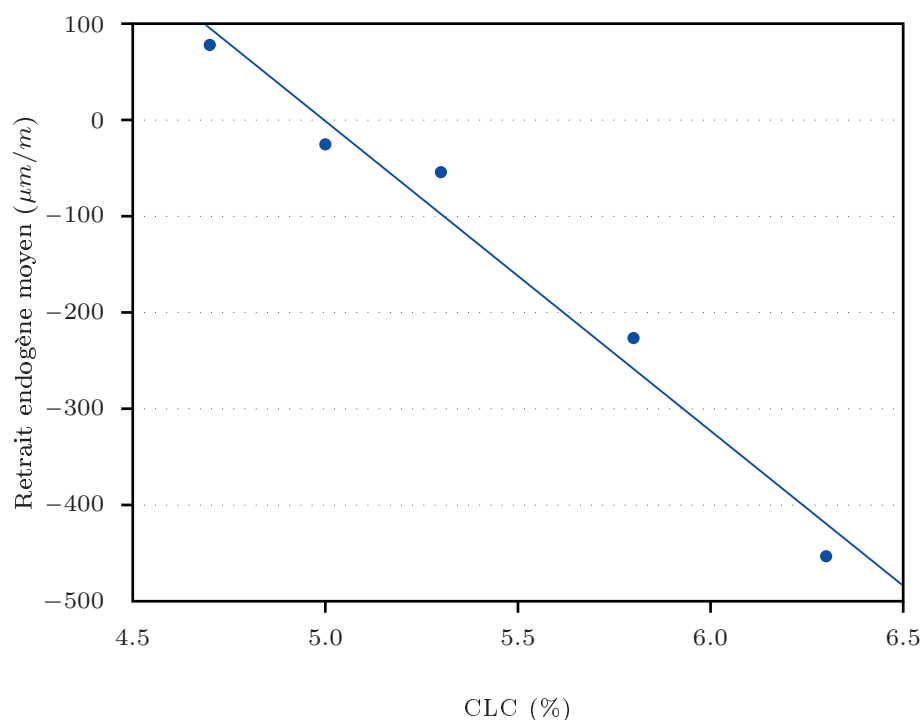


FIG. 3.7 – Retraits endogènes mesurés à partir de 24 heures sur mortiers en fonction des CLC calculées

Les résultats concernant le mortier M587-60 ne sont pas représentés, les déformations mesurées ayant été jugées aberrantes lors du tracé de la courbe Fig. 3.6.

Dans les matériaux étudiés, l'hydratation n'est pas totale, la CLC calculée surestime donc la CLC effective. On constate que les retraits endogènes sont corrélés à la CLC, voir Fig. 3.7. Toutefois ce calcul montre l'existence d'un autre phénomène. En effet théoriquement, tous les mortiers étant formulés avec le même rapport e/l , ils doivent présenter une distribution poreuse similaire. L'amplitude du retrait endogène variant donc en fonction du moteur qui est la CLC, il n'en reste pas moins que tous les mélanges devraient montrer un retrait significatif. On s'attend donc à trouver cette même droite de la Fig. 3.7, mais décalée vers le bas. Cette constatation permet de supposer qu'un gonflement interne s'est superposé aux retraits CLC et d'autodessiccation.

Garcia [33] a présenté une courbe, voir Fig. 3.8, représentant l'évolution de la CLC et des déformations endogènes en fonction du temps pour une pâte de ciment CEMI avec un rapport e/l de 0,35.

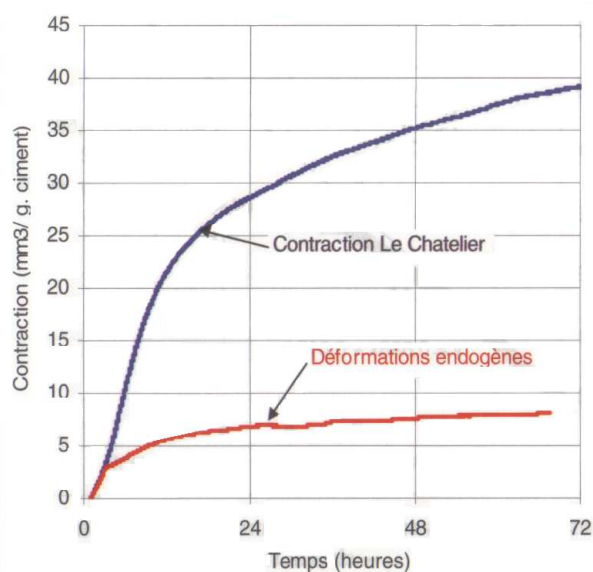


FIG. 3.8 – Évolution de la CLC et des déformations endogènes volumiques en fonction du temps (CEMI $e/l=0,35$, ciment fin) [33]

Comme elle l'indique, avant la prise, la CLC et les déformations endogènes sont confondues. De ce fait, les variations de volume absolu (CLC) et de volume apparent (déformations endogènes) sont identiques. Elle explique ceci par le fait que le matériau n'est pas encore suffisamment rigide pour s'opposer aux variations de volume dictées par l'hydratation. Une fois que le squelette est suffisamment rigide, des vides apparaissent dans le matériau (autodessiccation). Ceci entraîne un retrait apparent d'amplitude beaucoup plus faible qu'auparavant (retrait d'autodessiccation) puisque le squelette solide s'oppose au retrait.

Cette explication concorde avec nos observations (comparaison avec les retraits endogènes à 90 jours) qui montrent la superposition de plusieurs phénomènes. Pour les mortiers de rapport n important ($>3,66$), le retrait est proche de 0. La présence d'un gonflement chimique est donc également envisageable. Celui-ci se superposerait donc aux autres phénomènes.

3.3.2.2 Gonflement en milieu humide

La première partie de l'étude sur l'influence du rapport n sur la stabilité a été menée en condition scellée. La deuxième partie de l'étude s'intéresse aux variations dimensionnelles en milieu humide. Une conservation en milieu humide constitue des conditions sévères. On suppose ainsi accélérer des phénomènes d'instabilité qui pourraient intervenir après des temps longs en usage extérieur. Cependant, le couplage entre l'hydratation et l'imbibition peut être une condition plus sévère qu'en réalité. L'essai en immersion a été développé au LCPC pour étudier les phénomènes de réaction sulfatique interne [86]. Cette méthode [86] consiste à mesurer le gonflement d'éprouvettes lors de leur immersion dans l'eau à $20\pm 2^\circ\text{C}$, après deux cycles de séchage ($T=38\pm 2^\circ\text{C}$ et humidité relative $<30\%$) et d'humidification (immersion dans l'eau à $20\pm 2^\circ\text{C}$).

Une première campagne, consistant à observer l'apparition de fissures, a été réalisée pour n compris entre 1,01 et 5,87. Les mortiers ont été conservés à $20\pm 2^\circ\text{C}$ dans une

enceinte où l'humidité est supérieure à 90%. Sept compositions avec un rapport e/l de 0,60 ont ainsi été étudiées.

Le Tab. 3.7 reprend les différentes formules réalisées. Il reprend également le comportement de ces mortiers vis-à-vis de la fissuration.

Formules	M101-60	M200-60	M280-60	M366-60	M445-60	M519-60	M587-60
Fissuration	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui

TAB. 3.7 – Observations des fissures pour les différentes formulations

Un exemple de mortier fissuré lors de sa conservation en environnement humide est présenté sur la Fig. 3.9.



FIG. 3.9 – Exemple de fissuration à l'échéance de 3 jours sur le mortier $4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$ M445-60

La propagation des fissures est rapide. Des photos représentant la propagation des fissures visibles à l'œil dans le cas du mortier M445-60, entre l'âge de 7 et 13 jours, sont présentées sur la Fig. 3.10.

Cette étude met en avant l'existence d'une limite du rapport n au-delà de laquelle les mortiers présentent une forte instabilité dimensionnelle. Celle-ci conduit à la perte de cohésion des mortiers. Pour cette étude, la limite haute d'incorporation du gypse correspond à $n=3,66$.

Ces résultats montrent que le potentiel de substitution du CSA par du gypse comporte une limite. En effet, au delà de celle-ci, il existe un risque important d'instabilité dimensionnelle conduisant à la ruine du matériau. Cette pré-étude nous permet de fixer un premier domaine de stabilité, lorsque les matériaux sont en présence d'humidité au jeune âge. Celui-ci correspond à n compris entre 1,01 et 3,66. Pour ce domaine, des études plus fines doivent préciser le comportement des mélanges puisqu'ici aucune mesure n'a été réalisée. Nous constatons par ailleurs que le mortier avec $n < 2$ ($n=1,01$) ne fissure pas. D'après les essais sur bétons, ce mélange est supposé gonfler. Cela peut également être le cas pour ces mortiers mais le gonflement ne conduit pas à un endommagement visible du matériau.

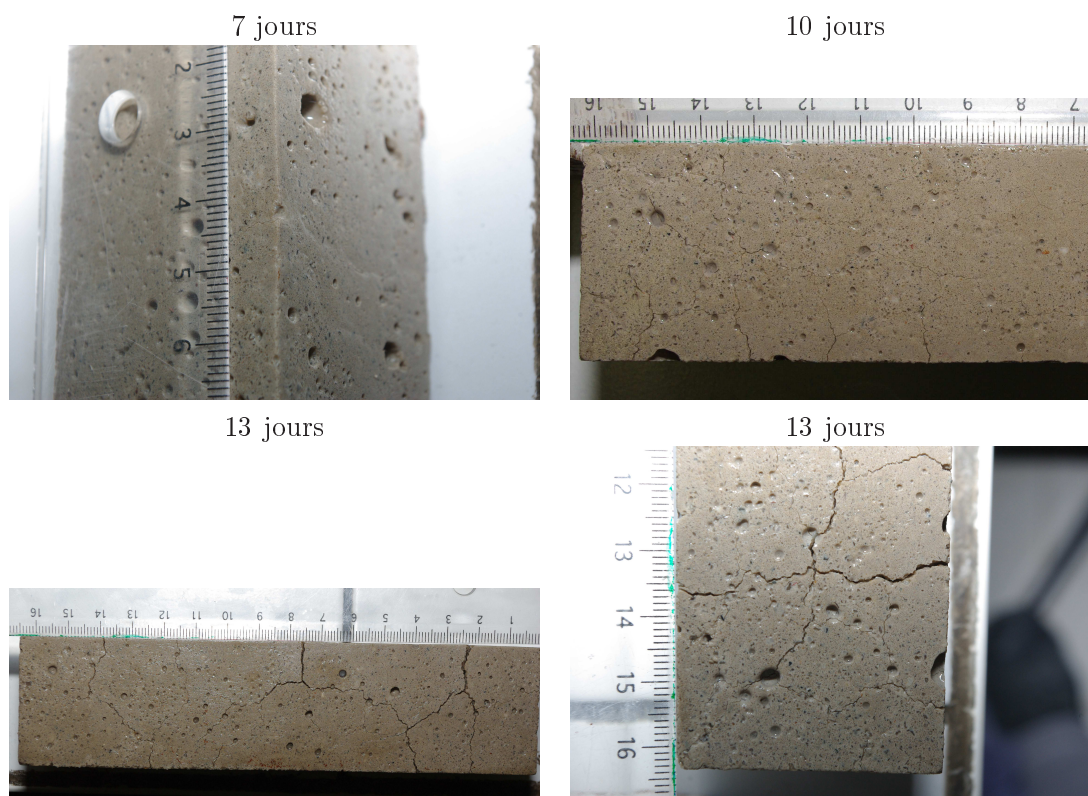


FIG. 3.10 – Propagation de fissures sur le mortier M445-60 entre 7 et 13 jours, de dimension $4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$ démoulé à 24 heures puis conservé en environnement humide.

Ces résultats ont permis de sélectionner deux formulations pour la seconde phase, plus approfondie, de l'étude. Nous avons sélectionné pour la suite M200-60 et M445-60. Le comportement de ces mortiers a été caractérisé plus précisément par une étude physico-chimique présentée dans le chapitre suivant (chapitre 4).

La méthodologie utilisée pour le suivi des mortiers est présentée dans le paragraphe 2.3.2.1. Les résultats obtenus sont représentés sur la Fig. 3.11.

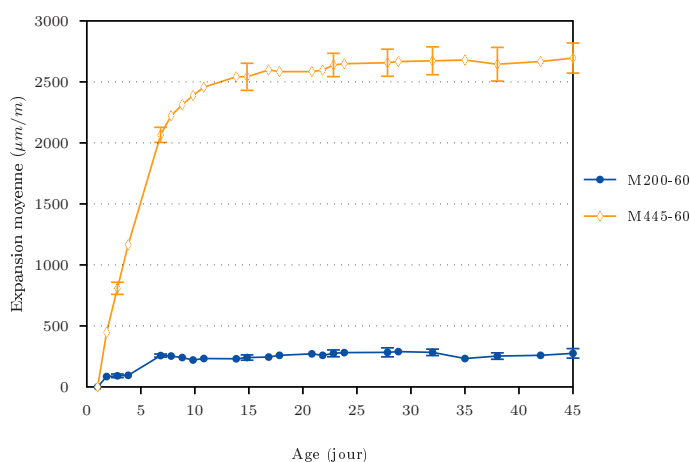


FIG. 3.11 – Suivi des déformations longitudinales de mortiers immergés à 24 heures (moyenne sur 3 éprouvettes de dimension $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$, représentation du double écart-type moyen pour chaque formulation)

Le suivi dimensionnel de ces mortiers montre l'absence de période de latence, comme observé sur les bétons. Le gonflement est très rapide, confiné aux premiers jours de l'hydratation. Enfin, le mortier M445-60 présente une expansion d'amplitude importante. La courbe de ce mortier peut se diviser en trois parties :

- De 1 à 7 jours, le mortier présente une expansion importante, de 0 à $2100 \mu\text{m}/\text{m}$.
- De 7 à 14 jours, le mortier présente une expansion modérée, de 2100 à $2550 \mu\text{m}/\text{m}$.
- Après 14 jours, l'expansion du mortier est faible, de $2550 \mu\text{m}/\text{m}$ jusqu'à une valeur stable de $2700 \mu\text{m}/\text{m}$.

Lors de la première partie de cette étude, conservation en environnement humide, ce mortier présentait de la fissuration. Dans cette étude où il est immergé, il présente une forte expansion, et une absence de fissuration. Il est donc considéré comme étant instable et pouvant fissurer.

Le mortier M200-60 présente une expansion faible ($250 \mu\text{m}/\text{m}$), de l'ordre de 10% de celle du mortier M445-60. Cette expansion, ou du moins une partie, est associée à l'absorption d'eau par le mortier. En effet, l'expansion des mortiers s'accompagne d'une prise de masse, représentée sur la Fig. 3.12.

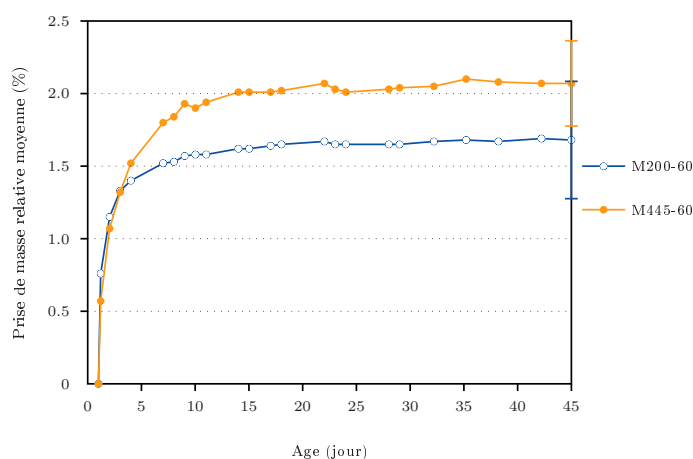


FIG. 3.12 – Évolution de la masse des mortiers immergés à 24 heures (moyenne sur 3 éprouvettes de dimension $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ et représentation du double écart-type moyen pour chaque formulation)

L'absorption d'eau annihile en partie les tensions capillaires dues à l'autodessiccation puisque M200-60 produit un retrait endogène de $-400 \mu\text{m}/\text{m}$.

Le suivi de la masse de ces mortiers permet de conclure qu'il n'y a pas de relation entre prise de masse et expansion. Effectivement, le mortier M445-60 pour une expansion de $2550 \mu\text{m}/\text{m}$ a une prise de masse de 2% alors que M200-60 pour une expansion de $250 \mu\text{m}/\text{m}$ a une prise de masse d'environ 1,7%.

L'étude du gonflement de pâtes de ciment immergées a été réalisée pour confirmer les résultats obtenus sur mortiers. Ainsi, quatre formules pour n compris entre 1,51 et 4,45 et un rapport e/l de 0,60 ont été retenues. Les résultats sont présentés sur la Fig. 3.13.

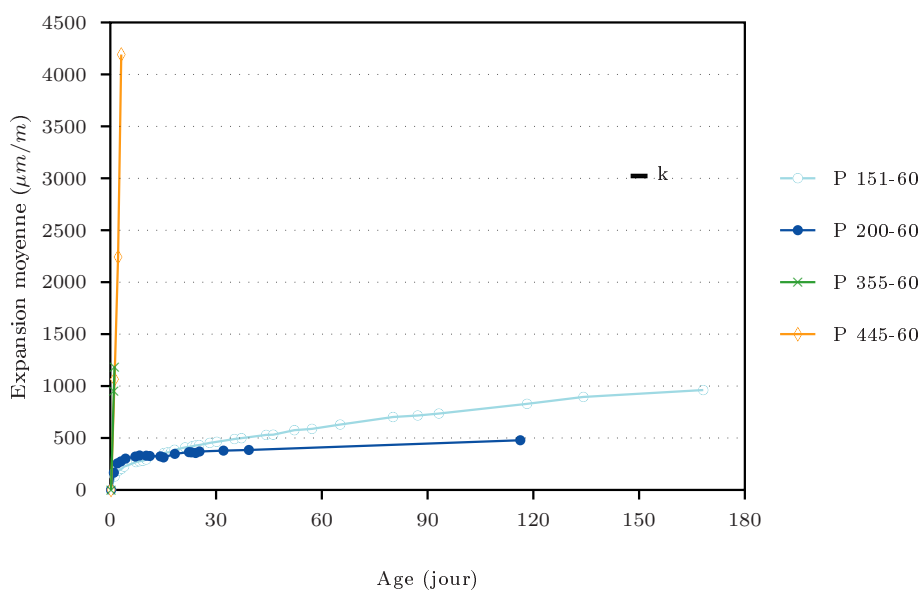


FIG. 3.13 – Gonflement moyen de pâtes de ciment, démoulées à 4 heures et immergées (moyenne sur 3 éprouvettes de dimension $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$, avec k le double écart-type moyen)

Deux des quatre pâtes de ciment ont fissuré rapidement, pour $n=3,55$ à 3 jours et pour $n=4,45$ à 2 jours.

Pour la formule correspondant aux quantités de gypse et de yeelite en dessous des proportions stœchiométriques (avec $n < 2$), l'expansion ne se stabilise pas, comme dans le cas des bétons, ce qui est dû à la formation de monosulfoaluminate. Cet hydrate tend à se dissoudre dans le temps et ainsi à favoriser la précipitation d'ettringite dans un matériau durci. La formule avec $n=2$ est rapidement stable dimensionnellement, après un léger gonflement associé à de l'absorption d'eau. Les valeurs obtenues sont de l'ordre de $500\mu m/m$. Les formules en excès de gypse ($n > 2$) ont donc fissuré rapidement. La pente de l'expansion en fonction du temps est très importante. Cette expansion sera expliquée dans le chapitre suivant par une étude de l'hydratation de ces pâtes de ciment (paragraphe 4.1).

Alors que le mortier M366-60 présente un comportement intermédiaire, P355-60 présente un comportement instable. Les résultats sur pâtes de ciment confirment donc l'existence d'une limite d'utilisation du gypse.

La variation de masse en fonction du temps de ces éprouvettes a été également mesurée, voir Fig. 3.14.

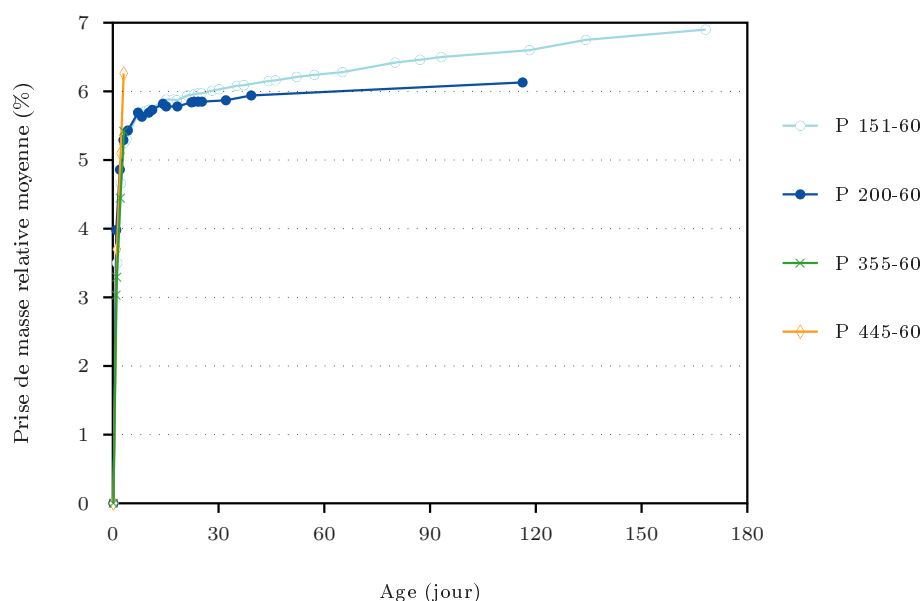


FIG. 3.14 – Variation massique des pâtes de ciment démoulées à 4 heures et immergées (moyenne sur 3 éprouvettes de dimension $4 \times 4 \times 16 cm^3$). L'écart-type moyen de ces mesures est de 0,04%

Dès la fissuration des pâtes P355-60 et P445-60, l'endommagement est très important. Le matériau n'est alors plus cohésif et ne peut donc pas être sorti de l'eau pour être pesé. À partir de ces résultats aucune relation n'est mise en évidence entre l'expansion et la prise de masse.

Comme pour les mortiers, la prise de masse n'est donc pas corrélée à l'expansion de ces matériaux.

3.3.2.3 Conclusion sur l'influence du rapport n sur la stabilité

Cette étude sur mortiers et pâtes de ciment nous a permis de classer les matériaux d'après leur comportement macroscopique. Ainsi, deux types de comportement sont distingués et représentés sur la Fig. 3.15.

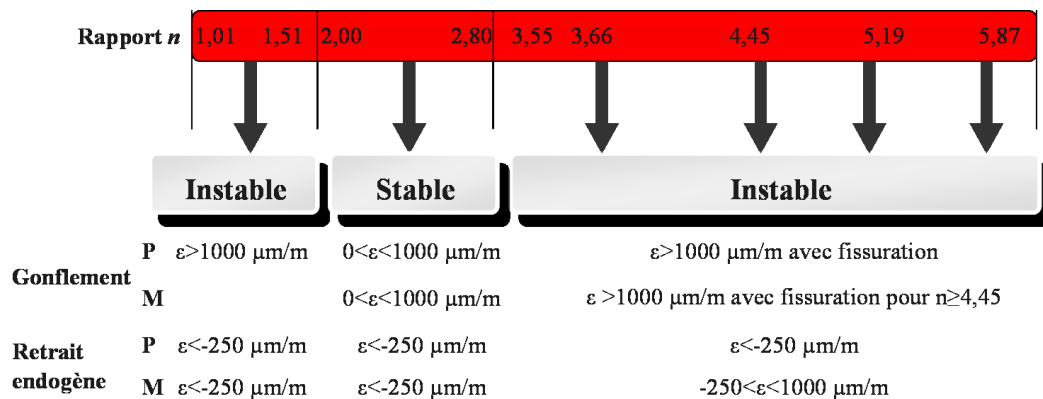


FIG. 3.15 – Domaines de stabilité déterminés suite aux résultats obtenus sur mortiers (M) et sur pâtes de ciment (P)

Les formules avec $n < 2$ sont jugées instables. En effet, le mortier M101-60 présente un retrait endogène continu et important. La pâte P151-60 présente également un retrait endogène important et continu, mais également une expansion continue. Dans ces deux cas, la quantité de gypse dans les matériaux n'est pas suffisante pour hydrater totalement la yeelite. La yeelite restante peut donc s'hydrater directement avec l'eau, formant ainsi du monosulfoaluminate [101]. Cet hydrate étant métastable à 20°C [51], il va permettre de par sa dissolution, la formation d'ettringite dans un matériau durci et donc l'expansion de ce matériau. Ce résultat a également été mis en évidence dans l'étude sur l'expansion des bétons immergés (bétons B101-50, B101-60 et B101-70).

Pour les matériaux avec un rapport n compris entre 2,00 et 2,80, ils sont jugés stables (expansion $< 1000 \mu\text{m/m}$).

Les matériaux avec des rapports n au-delà de 2,80 sont jugés instables et ne peuvent donc pas en l'état être utilisés pour des applications (expansion $> 1000 \mu\text{m/m}$ et conduisant à la fissuration pour $n \geq 4,45$).

Les explications à ces différences de comportement seront discutées dans le chapitre 4.

3.3.3 Maturité du matériau et stabilité

Nous venons de voir que l'immersion au jeune âge d'éprouvettes de CSA est un traitement très sévère dont le but est d'écarter des formulations potentiellement instables. Il nous semble intéressant de savoir si le fait de maintenir un mortier en condition scellée constitue un traitement favorable à la stabilité, en découplant immersion et hydratation. La présente étude a consisté à immerger des mortiers après une conservation longue en condition scellée. Il s'agit des mortiers M200-60, M366-60, M445-60, M519-60 et M587-60. Ainsi, les déformations ont été mesurées et comparées au mortier M200-60 jugé stable.

Les mortiers ont été démoulés à l'âge de 24 heures, puis conservés en condition scellée. L'immersion de ces mortiers matures a eu lieu à l'échéance de 240 jours pour M200-60, M366-60 et M445-60 et 470 jours pour M519-60 et M587-60.

Les résultats sont représentés sur la Fig. 3.16.

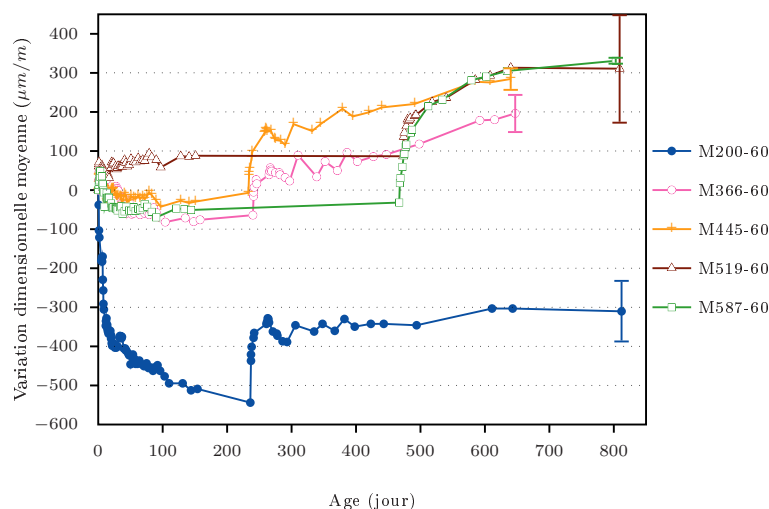


FIG. 3.16 – Suivi des déformations longitudinales des mortiers démoulés à 24 heures, conservés en condition scellée puis immergés à 240 jours pour M200-60, M366-60 et M445-60 et 470 jours pour M519-60 et M587-60. Les doubles écart-types moyens ont été indiqués pour chaque formulation

Le comportement de ces mortiers est repris dans le Tab. 3.8.

Mortier	M200-60	M366-60	M445-60	M519-60	M587-60
Retrait endogène au moment de l'immersion	-544	-64	-7	87	-32
Expansion consécutive à l'immersion	234	292	345	224	363
Déformation résultante	-310	228	338	311	331

TAB. 3.8 – Comportement des mortiers avant et après leurs immersions (en $\mu m/m$)

L'expansion consécutive à l'immersion est du même ordre de grandeur pour les différents mortiers, comprise entre 224 et 363 $\mu m/m$. Ainsi, hormis pour M200-60, les mortiers vont présenter une déformation globale équivalente (environ 300 $\mu m/m$). Pour M200-60, le retrait endogène important n'est pas compensé par l'expansion consécutive à l'immersion.

Rappelons que les mortiers M519-60 et M587-60, lorsqu'ils sont immergés à 24 heures, fissurent après quelques jours. Au contraire, lors de leur immersion tardive, ils sont stables avec une expansion de l'ordre de 300 $\mu m/m$ après plus de 300 jours d'immersion.

De même, le mortier M445-60 lorsqu'il est immergé à 24 heures présente après 14 jours une expansion de l'ordre de 2500 $\mu m/m$. Lorsqu'il est immergé après 200 jours en condition scellée, l'expansion atteinte est de 300 $\mu m/m$.

L'expansion du mortier M200-60 après immersion est du même ordre de grandeur quel que soit le temps avant l'immersion. En effet, dans les deux cas ce mortier est stable et présente une expansion de 250 $\mu m/m$ attribuée à de l'absorption d'eau.

Le découplage entre l'hydratation et l'imbibition permet d'augmenter la teneur en gypse dans les ciments sulfoalumineux sans observer de fissuration. En effet, lorsque les mortiers sulfoalumineux sont immergés ou conservés en environnement humide dès 24 heures, de l'instabilité apparaît pour un rapport $n > 2,80$. Lorsque les mortiers durant les premiers

temps sont conservés en condition scellée et seulement ensuite immergés, la déformation globale est limitée, jusqu'à $n=5,87$.

Cette propriété permet d'envisager, pour certaines applications industrielles, des ajouts de gypse plus importants dans des bétons CSA. Pour cela, le matériau nécessite d'être conservé à l'abri de l'eau dans les premiers temps de l'hydratation.

On ne peut pas dans la pratique envisager une protection pendant 200 jours. Une étude sur la durée de protection des bétons CSA mérite d'être réalisée pour pouvoir exploiter ce phénomène dans la pratique.

3.3.4 Conclusion

L'influence de la formulation et des conditions de traitement sur la stabilité des matériaux sulfoalumineux est importante.

Ainsi l'instabilité des matériaux va intervenir lors de l'immersion de ceux-ci ou lors de leur conservation dans un environnement humide. Cette instabilité est constatée pour des mortiers dont les formules correspondent à un rapport $n \geq 3,66$ (soit, selon le CSA, 30 ou 33% de gypse ajouté).

Pour augmenter les ajouts de gypse envisageables, tout en gardant la stabilité des mortiers au contact de l'eau, il est nécessaire qu'ils soient isolés de tout contact avec l'eau durant une certaine période. La durée de celle-ci doit être définie par une étude spécifique. L'étude sur pâtes, pour laquelle un démoulage à 4 heures a été réalisé, indique que les pâtes stables ont un rapport n compris entre 2,00 et 2,80, seulement.

Les résultats de ces études ont également mis en avant la relation entre le retrait endogène et l'expansion. Plus le retrait endogène est important, plus l'expansion est faible et le matériau stable et inversement. Cette dernière relation n'est vraie que pour des mortiers de rapport $n \geq 2,00$.

De plus, les variations dimensionnelles qui ont été observées, sont confinées aux premiers jours de l'hydratation. Pour connaître la stabilité d'un matériau sulfoalumineux, il n'est donc pas nécessaire de les étudier sur une longue période. Les premiers jours de l'hydratation suffisent. Pour déterminer le nombre de jours nécessaires à la détermination de la stabilité, l'expansion peut être mesurée.

3.4 Influence sur la stabilité de la température et des alcalins

Les études qui ont été présentées sur la stabilité dimensionnelle des mortiers sulfoalumineux portaient sur l'influence de la formulation et des conditions de traitement sur cette stabilité. Elles ont permis de définir des conditions nécessaires à la stabilité de ces mortiers. Néanmoins, l'ettringite étant l'hydrate principal, deux autres paramètres pouvant affectés la stabilité restent à étudier. Il s'agit de la température et du taux d'alcalins. En effet, la solubilité de l'ettringite dépend de ces paramètres (paragraphe 1.3.3.1). Ainsi, augmenter la température de cure ou le taux d'alcalins revient à augmenter la solubilité de l'ettringite. Lorsque cela se produit, la formation de l'ettringite peut être retardée et intervenir par la suite dans un matériau durci. Les phénomènes d'instabilité pouvant être observés sur les bétons de ciment Portland qui ont été soumis à une température élevée résultent du phénomène appelé réaction sulfatique interne (RSI, expliqué dans le paragraphe 1.3.3.1)).

Il semblerait d'après notre étude bibliographique que, bien que l'ettringite soit l'hydrate principal des clinkers sulfoalumineux, aucune étude n'ait été menée sur l'influence de ces

deux paramètres sur leur stabilité. Cependant, des études comme celles de Damidot et Glasser [50, 51] se sont intéressées à l'influence de ces paramètres sur les phases présentes dans les systèmes $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$. Néanmoins, ces études ne renseignent pas sur l'aspect "variation dimensionnelle" engendrée par les équilibres entre les phases.

Dans le cas des matériaux Portland, nous citerons la thèse de Brunetaud [38] réalisée sur des bétons. Celle-ci a porté sur l'influence de la température et du taux d'alcalins ainsi que sur d'autres paramètres (durée d'échauffement, type de granulats...) et sur l'interaction de ces paramètres avec la cinétique et l'amplitude de la RSI. Il a ainsi mis en avant que le couple "température et durée d'échauffement", le couple "teneur en SO_3 et alcalins du ciment", et la nature des granulats sont statistiquement jugés de majeure importance. Nous avons décidé de nous limiter à trois paramètres pour notre étude. Il s'agit de la température, du taux d'alcalins et du rapport n (celui-ci influant sur la teneur en SO_3 des matériaux). Cette étude, pour des raisons logistiques, est menée sur mortiers fabriqués avec du sable normalisé CEN EN196-1, décrit dans le paragraphe 2.1.3.1.

Nous avons décidé d'utiliser la méthodologie des plans d'expériences factoriels. L'intérêt de cette méthodologie réside dans l'élaboration d'une structure expérimentale optimale [92]. Les résultats obtenus permettent de mesurer l'impact des différents facteurs ainsi que leurs interactions. Par la suite, une modélisation mathématique peut être réalisée. Cette modélisation permet de prévoir l'amplitude des variations dimensionnelles, connaissant la valeur des différents paramètres appelés facteurs.

Le plan d'expériences réalisé est un plan factoriel complet. Il a comme avantage d'être orthogonal. Cette propriété implique l'additivité des actions des facteurs, à savoir les effets principaux et leurs interactions et également leur indépendance du point de vue probabiliste [91].

3.4.1 Mise en place du plan d'expériences

La mise en place du plan d'expériences passe par le choix des facteurs et des réponses étudiés. Les conditions expérimentales telles que l'âge du démoulage, le rapport e/l , la taille des éprouvettes doivent également être définies.

3.4.1.1 Les facteurs

Trois facteurs ont été choisis pour cette étude. Il s'agit de la température du traitement thermique avant démoulage, du taux d'alcalins des mélanges réalisés et du rapport n utilisé dans la formulation.

Ces facteurs correspondent donc aux paramètres qui varieront d'une expérience à l'autre. Ils prendront différentes valeurs qui sont appelées des niveaux. Le plan d'expériences choisi comporte trois niveaux pour chacun des trois facteurs. Il comporte donc 27 essais que nous avons répété trois fois, ce qui permet d'estimer un écart-type sur la réponse.

Ainsi comme on l'a vu précédemment, la température influe sur la solubilité de l'ettringite en l'augmentant, ce qui va favoriser la formation de monosulfoaluminate au delà de $80^\circ C$ [46, 65]. Cependant à partir de températures comprises entre 65 et $70^\circ C$, des risques de RSI peuvent apparaître [60, 61, 113]. Pour évaluer l'impact de la température sur les CSA, nous avons décidé que les trois niveaux pris seraient $25^\circ C$, $45^\circ C$ et $65^\circ C$.

Le taux d'alcalins, avec son influence sur le pH du milieu, fait également parti des facteurs pouvant entraîner les phénomènes de RSI [59, 123]. En effet, augmenter le taux d'alcalins augmente le pH et donc la solubilité de l'ettringite [51, 116, 123]. Ainsi comme pour l'augmentation de la température, cela va favoriser une conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate [66, 116]. La teneur minimale en alcalins est fixée par celle du CSA

utilisé qui vaut 0,34% d'alcalins équivalents (voir paragraphe 2.1.1.1). L'ATILH en 2002 a référencé les teneurs en alcalins moyennes des ciments CEMI 52,5 français. L'étude menée sur 59 ciments a montré que la valeur moyenne de la teneur en alcalins dans le ciment est de 0,62%. Ces ciments pouvant être sujets au phénomène de RSI, nous avons choisi de couvrir ce domaine de teneur en alcalins. Nous avons également choisi d'étudier une valeur plus élevée pouvant favoriser l'instabilité de l'ettringite. Les trois teneurs en alcalins qui sont étudiées sont un ajout de 0%, un de 0,2% et un de 0,4% d'alcalins équivalents, par rapport à la masse de ciment.

Le troisième facteur étudié est le rapport n , qui représente la quantité de gypse ajouté. Brunetaud [38] a montré que la teneur en SO_3 , couplée aux alcalins du ciment, influait sur le phénomène de RSI. Les niveaux qui ont été choisis se basent sur les résultats que nous avons obtenus dans les études précédentes. Cette étude s'intéresse donc à des proportions de gypse supérieures ou égales aux proportions stœchiométriques entre le gypse et la yeelite du clinker. La limite haute retenue correspond à un rapport n de 3,66 pour lequel des gonflements importants ont été caractérisés sur pâtes de ciment (voir Fig. 3.13). Les valeurs du rapport n retenues comme niveaux sont donc 2,00, 2,80 et 3,66.

Les niveaux des trois facteurs sont repris dans le Tab. 3.9.

Facteur	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
Température	25°C	45°C	65°C
Taux d'alcalins	0%	0,2%	0,4%
Rapport n	2,00	2,80	3,66

TAB. 3.9 – Niveaux des facteurs étudiés

3.4.1.2 Les réponses

Le phénomène de RSI, étudié ici, n'a été observé sur les matériaux Portland qu'en environnements humides [113]. Dans les études que nous avons menées sur la stabilité des matériaux sulfoalumineux, nous avons étudié le comportement des matériaux en milieu humide. L'une des réponses que nous avons décidé d'étudier est donc la variation dimensionnelle d'éprouvettes immergées.

La deuxième réponse que nous avons choisie d'étudier est l'évolution dimensionnelle des éprouvettes conservées en condition scellée.

La résistance mécanique des éprouvettes de mortier a été déterminée à 28 et 180 jours. Ces résultats seront présentés dans le chapitre 5 sur les propriétés constructives de ces matériaux.

3.4.1.3 Les conditions expérimentales

Cette étude est menée sur des mortiers de dimension $7 \times 7 \times 28\text{cm}^3$. Ces mortiers fabriqués à partir du CSA2 ont un rapport e/l de 0,70. En effet, la teneur en alcalins influe sur la mise en œuvre du matériau en modifiant la rhéologie. Le rapport e/l de 0,60 étudié précédemment ne permet pas la réalisation des mortiers avec $n=3,66$ et 0,4% d'ajout d'alcalins équivalents. Augmenter le rapport e/l permet donc la mise en place du matériau sans ajout de retardateur. Ceci permet ainsi de ne pas ajouter un paramètre supplémentaire à cette étude. La rhéologie de ces pâtes de ciment a été étudiée par Guillou et Pauron [73] sur le CSA1. Elles ont étudié la viscosité obtenue au cône de Marsh, méthode décrite dans le paragraphe 2.3.3.2. Neuf pâtes de ciment ayant un rapport e/l de 0,70, des rapports n

de 2,00, 2,80 et 3,66 et des quantités d'alcalins équivalents ajoutés de 0%, 0,2% et 0,4%, ont été étudiées entre 0 et 15 minutes. Elles ont été fabriquées d'après la méthode décrite dans le paragraphe 2.2.3. Les résultats obtenus sont présentés sur la Fig. 3.17.

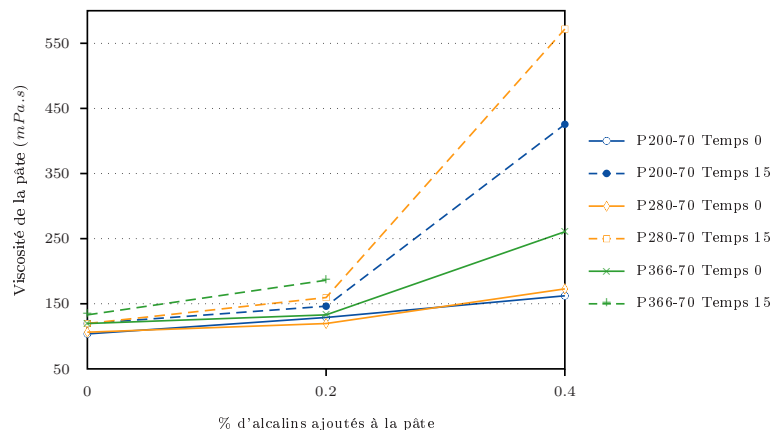


FIG. 3.17 – Viscosité des pâtes de ciment dont les formulations correspondent à celles du plan d'expériences factoriel. La viscosité a été calculée à partir du temps d'écoulement au cône de Marsh [111] (temps en min).

L'ajout d'alcalins augmente donc la viscosité initiale de la pâte. En pratique, la mise en œuvre est aisée pour des viscosités inférieures à 300mPa.s . Au temps 0, les pâtes répondent donc à cette exigence, cependant après 15 minutes, celles correspondant aux ajouts d'alcalins de 0,4% ne répondent plus à cette exigence. La mise en place des mortiers sera donc réalisée sur des temps courts.

Les mortiers sont formulés et fabriqués d'après les méthodes décrites dans le paragraphe 2.2.4. L'ajout des alcalins est réalisé en introduisant dans l'eau de gâchage du KOH.

Les éprouvettes sont stockées dans une enceinte dont l'humidité relative est supérieure à 90%. La température de cette enceinte est de 25°C , 45°C ou 65°C . La montée en température est réalisée progressivement. La température au cœur des éprouvettes atteint ainsi la température de $45 \pm 2^\circ\text{C}$ en 1h30 à 2h et celle de $65 \pm 2^\circ\text{C}$ en 5h30 à 6h. Par la suite quand ces températures sont atteintes, la température est maintenue pendant 48 heures, pour rester conforme aux résultats de Brunetaud. Après ce temps, les éprouvettes sont refroidies progressivement jusqu'à $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Elles sont alors démoulées. Une première mesure dimensionnelle est réalisée en utilisant la méthode décrite dans les paragraphes 2.3.2.1 et 2.3.2.2. Les éprouvettes sont également pesées à 48 heures, avant d'être immergées ou conservées en condition scellée. Ce stockage en immersion ou en condition scellée est réalisé à 20°C . Les dimensions initiales des éprouvettes sont mesurées à $25 \pm 2^\circ\text{C}$. La dilatation du matériau provoquée par la différence de température entre cette première mesure et la température de conservation des éprouvettes (20°C) est prise en compte en corrigeant nos mesures de $10\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$.

Les notations qui ont été adoptées pour cette étude sont de la forme "Température - Taux d'alcalins équivalents - rapport n ". Ainsi pour un mortier ayant reçu un traitement thermique de 48 heures à 25°C et qui est formulé avec un taux d'alcalins de 0,2% et un rapport n de 3,66, la notation sera 25-0,2-3,66.

3.4.2 Étude des réponses

3.4.2.1 Plan complet

Les mortiers de ce plan d'expériences ont été obtenus en faisant varier les trois facteurs que nous avons choisis : la température, le taux d'alcalins et le rapport n . Ces formules sont représentées sur la Fig. 3.18. La fissuration éventuelle des mortiers immergés est représentée sur cette même figure.

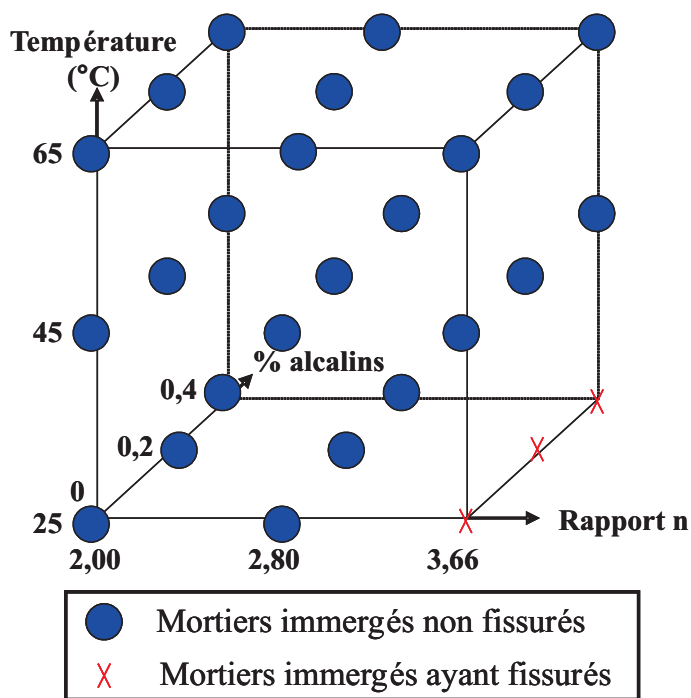


FIG. 3.18 – Formules réalisées dans le plan d'expériences et comportement vis-à-vis de la fissuration lors de l'immersion des mortiers, en fonction de la température, du taux d'alcalins ajouté et du rapport n

Ainsi après quelques heures dans l'eau, trois formules de mortier ont fissuré. Il s'agit de 25-0-366, de 25-0,2-366 et de 25-0,4-366. Les résultats obtenus pour les 27 formules de mortier lors de leur immersion sont représentés sur la Fig. 3.19.

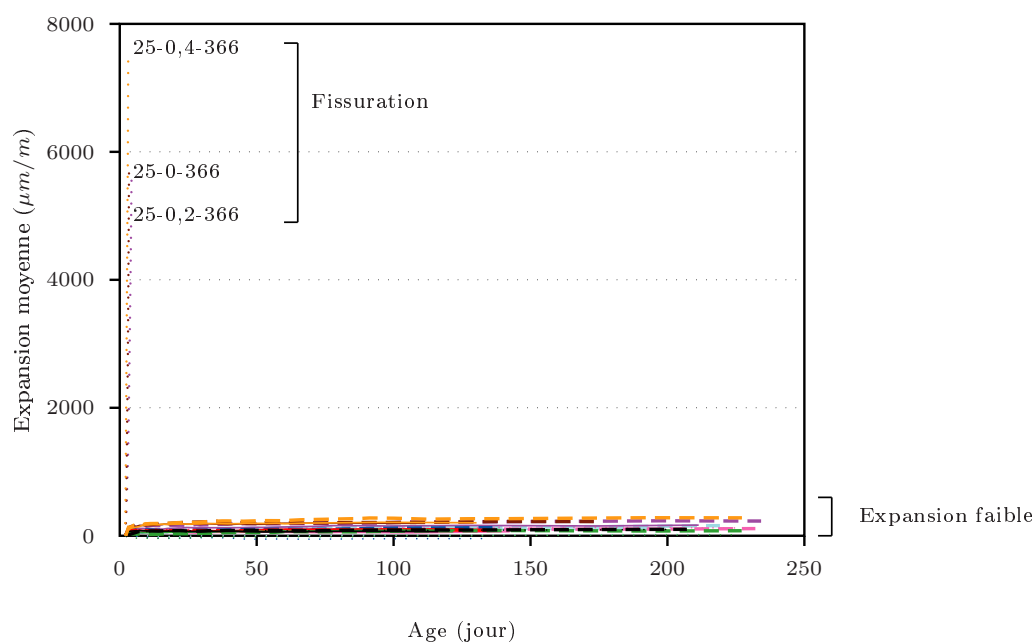


FIG. 3.19 – Suivi des déformations longitudinales d'éprouvettes de mortier immergées, démoulées après 48 heures de traitement thermique

Deux comportements distincts sont visibles. Le premier comportement correspond aux trois mortiers qui ont fissurés et dont l'expansion a été mesurée jusqu'à des valeurs excédant $4000\mu m/m$. Cette expansion a une cinétique très importante entraînant une fissuration dans les trois jours suivants leur démoulage. Cette fissuration conduit à la ruine du matériau. Le deuxième comportement correspond aux 24 autres mortiers. Dans ce cas, les expansions mesurées sont faibles atteignant toutes à 100 jours des valeurs inférieures à $300\mu m/m$. Compte tenu de cette différence importante de comportement, nous avons décidé d'exploiter séparément ces deux catégories de comportement.

La variation massique de ces mortiers immergés a également été suivie et elle est représentée sur la Fig. 3.20.

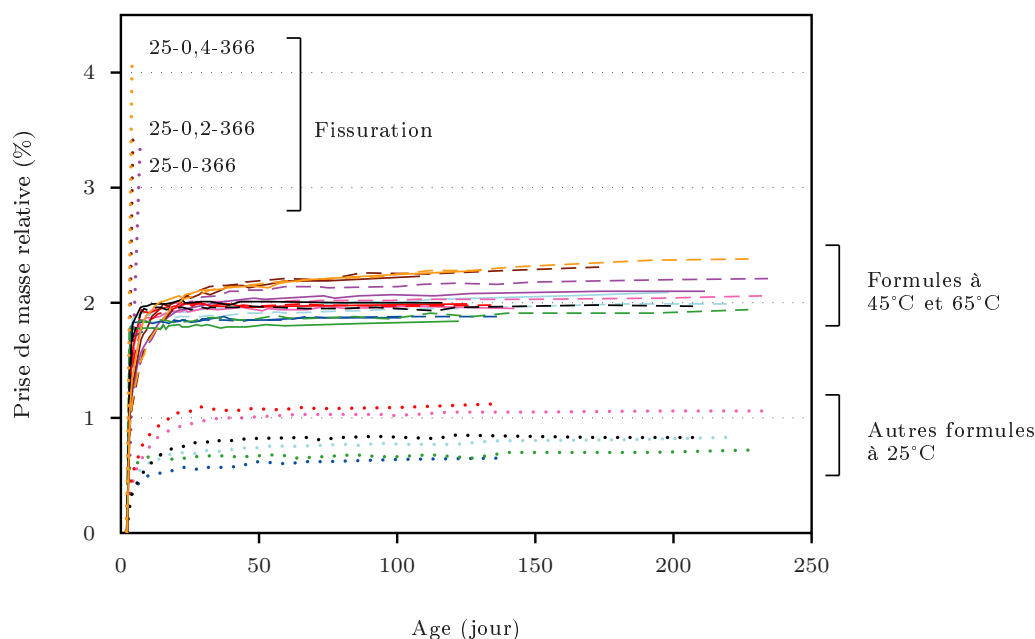


FIG. 3.20 – Variation massique moyenne des mortiers immergés, démoulés après 48 heures de traitement thermique

Les mortiers qui ont fissurés présentent une prise de masse plus importante, supérieure à 3,5% dans les trois jours suivant le démoulage. Les autres mortiers se divisent en deux catégories. D'une part, il y a ceux qui ont eu un traitement thermique à 25°C et ont une prise de masse qui à 100 jours est comprise entre 0,6 et 1,1%. D'autre part, il y a ceux dont le traitement thermique a été réalisé à 45 ou 65°C et dont la prise de masse à 100 jours est comprise entre 1,8 et 2,2%. Afin d'estimer si cette différence de prise de masse selon la température de traitement thermique pouvait être attribuée à une différence de porosité accessible à l'eau, cette porosité a été déterminée. La méthode utilisée est décrite dans le paragraphe 2.3.6. Les porosités de deux mortiers, 25-0-200 et 45-0-200, ont été déterminées. Les résultats obtenus montrent que la porosité accessible à l'eau de ces mortiers est identique, égale à $14,6 \pm 0,2\%$. Cependant une comparaison de leurs masses au démoulage (information ne ressortant pas sur la Fig. 3.20) montre que la masse moyenne des éprouvettes conservées à 25°C est plus importante que celle des éprouvettes traitées à 45°C et 65°C. Malgré les dispositions prises pour éviter le séchage des mortiers (hygrométrie saturée, couvercles), les éprouvettes traitées à 45°C ont perdu $2,9\% (\pm 0,7\%)$ de masse en plus par rapport aux éprouvettes conservées à 25°C. Cette perte atteint $2,7\% (\pm 0,5\%)$ pour un traitement à 65°C. Les reprises d'eau des mortiers traités thermiquement à 45°C et à 65°C sont donc du même ordre de grandeur que les pertes d'eau dues au traitement. De ce fait, les mortiers traités à 25°C absorbent une quantité plus importante d'eau par la suite, probablement dû à leurs degrés d'hydratation qui sont censés être moins importants. En effet, une température élevée favorise l'hydratation [131]. Ce suivi massique nous permet donc de vérifier l'absence d'aléas expérimentaux.

Les variations dimensionnelles des mortiers conservés en condition scellée ont également été mesurées pour les 27 formules de mortiers (voir Fig. 3.21).

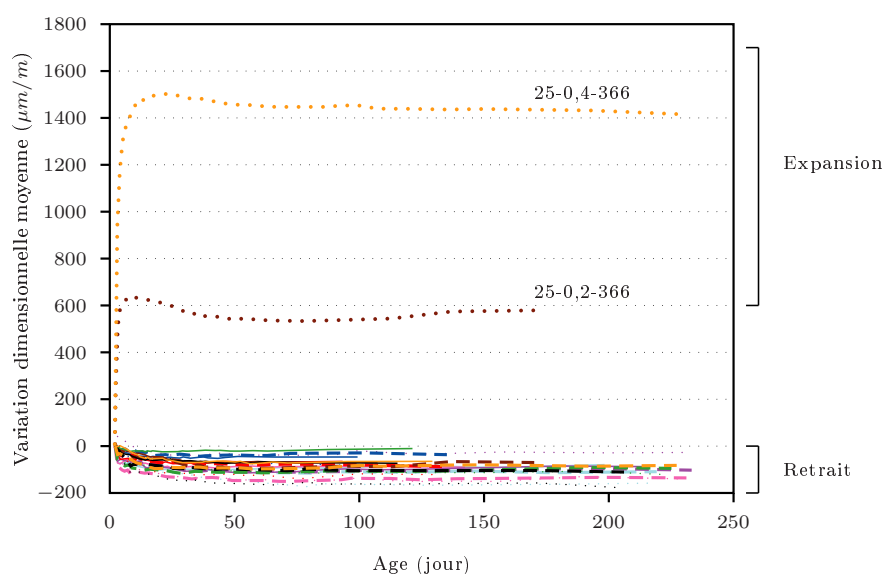


FIG. 3.21 – Variation dimensionnelle des éprouvettes scellées, démoulées après 48 heures de traitement thermique

Deux catégories de comportement sont visibles. Les mortiers 25-0,2-366 et 25-0,4-366 présentent une expansion importante, qui à 100 jours atteint respectivement $600\mu m/m$ et $1400\mu m/m$. Les mortiers dont $n=3,66$ sont sensibles au taux d'alcalins à $25^{\circ}C$. En effet, l'augmentation du taux d'alcalins augmente l'amplitude de l'expansion. Les autres mortiers ont un comportement différent puisqu'ils présentent du retrait après leur démoulage. Ainsi à 100 jours, ces mortiers ont une variation dimensionnelle comprise entre $-200\mu m/m$ et $0\mu m/m$. L'exploitation de ces résultats sera donc réalisée séparément pour les deux comportements, pour les mêmes raisons que celles avancées pour les mortiers immergés.

Les résultats obtenus pour les 27 formules de mortier montrent donc l'existence de deux comportements différents. En effet, les mortiers 25-0,2-366 et 25-0,4-366 présentent un comportement instable. Le mortier 25-0-366 présente quant à lui un comportement intermédiaire, stable en condition scellée et instable lorsqu'il est immergé. Les 24 autres mortiers sont stables. Les résultats obtenus précédemment montrent que le mortier M366-60 présente un comportement intermédiaire entre stable et instable. L'exploitation des résultats obtenus pour les deux types de comportement va être présentée séparément dans la suite.

3.4.2.2 Exploitation des résultats obtenus pour les mortiers à comportement stable

Les essais réalisés lors de cette étude l'ont été par la méthode des plans d'expériences factoriels. La méthode d'exploitation classique consiste à analyser la variance pour conduire à la réalisation d'un modèle. Pour l'exploitation des mesures de retrait endogène, nous avons décidé de ne pas utiliser cette méthodologie. En effet, les valeurs que nous avons obtenues pour ces mortiers sont faibles et peu éloignées les unes des autres.

Les évolutions dimensionnelles des mortiers lors de leur immersion et lors de leur conservation en condition scellée ont été mesurées.

Variation dimensionnelle des mortiers immergés

L'ensemble des résultats est présenté sur la Fig. 3.22.

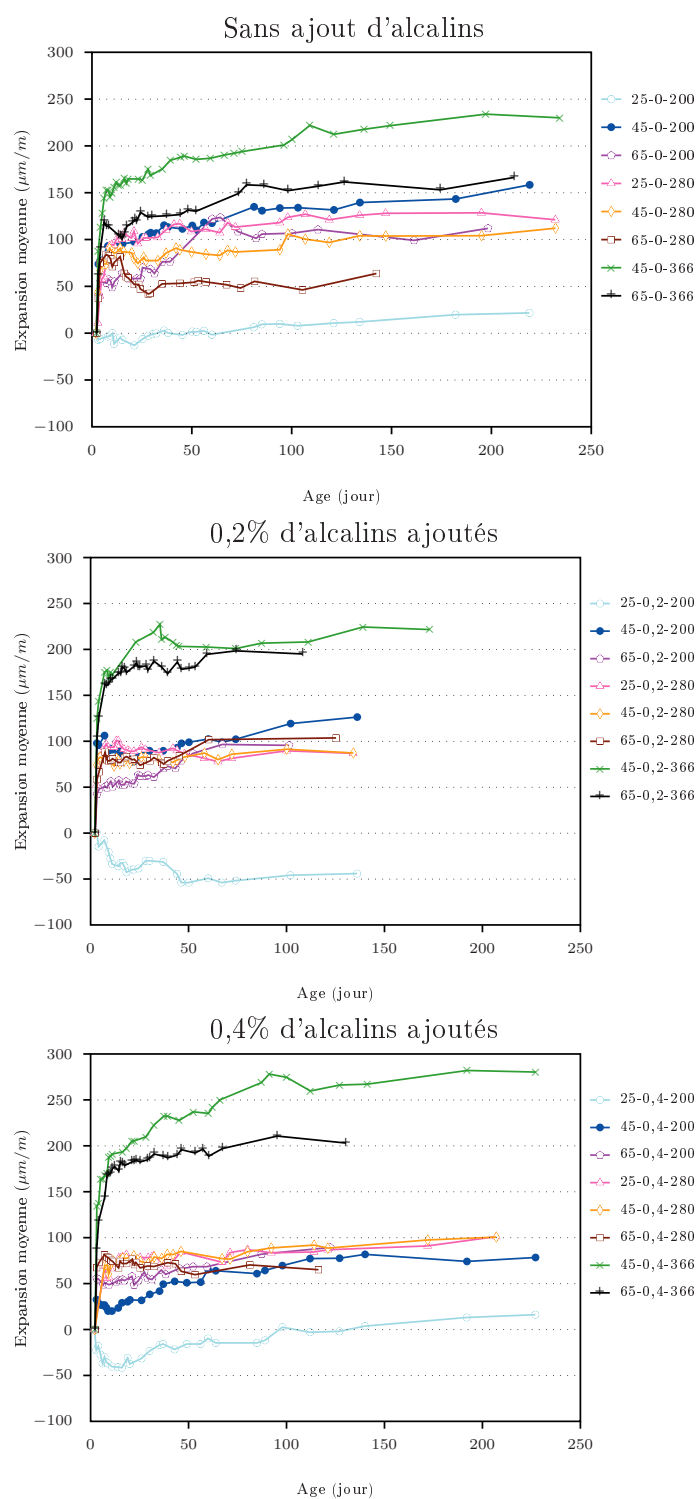


FIG. 3.22 – Expansion des mortiers immergés, démoulés après 48 heures de traitement thermique

L'expansion des 24 mortiers est considérée comme faible puisqu'inférieure à $300\mu m/m$. Ces mortiers ont la même cinétique d'expansion avec une expansion importante dans les premiers jours suivant le démoulage puis une stabilisation. Ils atteignent à 10 jours un palier.

L'expansion est plus importante pour les mortiers de rapport $n=3,66$. Les mortiers de rapport $n=2,00$ et ayant eu un traitement thermique à $25^\circ C$ présentent la variation dimensionnelle la plus faible, proche de $0\mu m/m$. Pour les autres mortiers, les écarts entre leurs expansions sont de l'ordre de $50\mu m/m$, sauf dans le cas du mortier 65-0-280 qui a une expansion plus faible ($50\mu m/m$) que les autres (expansion entre 100 et $150\mu m/m$). Ces écarts de variation dimensionnelle sont considérés comme négligeables. En effet, ils sont compris dans l'incertitude de mesures (écart-type moyen de $20\mu m/m$). La température et le taux d'alcalins ont peu d'influence sur l'expansion.

L'étude de ces mesures en utilisant la méthodologie des plans d'expériences est présentée.

Influence des facteurs et de leurs interactions

Pour déterminer l'influence des facteurs et de leurs interactions, l'analyse de la variance est effectuée [38]. Pour cela, un modèle est réalisé en se basant sur des polynômes. Le degré maximal de ces polynômes correspond au nombre de niveau des facteurs moins 1. Le plan d'expériences que nous avons mis en place fait intervenir 3 niveaux par facteur, les polynômes seront donc au maximum d'ordre 2. Ainsi, le modèle obtenu est de la forme suivante

$$\begin{aligned}
 \text{Réponse (m,n,o)} = & \text{Constante} + M_1m + M_2m^2 + N_1n + N_2n^2 + O_1o + O_2o^2 \\
 & + M_1N_1mn + M_1N_2mn^2 + M_1O_1mo + M_1O_2mo^2 \\
 & + M_2N_1m^2n + M_2N_2m^2n^2 + M_2O_1m^2o + M_2O_2m^2o^2 \\
 & + N_1O_1no + N_1O_2no^2 + N_2O_1n^2o + N_2O_2n^2o^2 \\
 & + M_1N_1O_1mno + M_1N_1O_2mno^2 + M_1N_2O_1mn^2o \\
 & + M_1N_2O_2mn^2o^2 + M_2N_1O_1m^2no + M_2N_1O_2m^2no^2 \\
 & + M_2N_2O_1m^2n^2o + M_2N_2O_2m^2n^2o^2
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Avec

M_1, M_2, N_1, N_2, O_1 et O_2 le nom des coefficients.

$m, n, o, m^2 \dots$ les polynômes.

Une matrice de ce modèle $[X]$ est donc générée. Elle contient les valeurs des polynômes associés à chaque coefficient. Les polynômes sont évalués en prenant en compte la valeur effective des paramètres pour chaque expérience. Le nombre de coefficient est noté K et le nombre d'expériences L . Par la suite une matrice vecteur Y contient la valeur de la réponse pour chaque expérience. La matrice vecteur $[A]$ contient les inconnues du problème, c'est-à-dire la valeur des coefficients du modèle. L'écriture matricielle du modèle est alors

$$[Y] = [X] \times [A] + [e] \tag{3.3}$$

Où $[e]$ une erreur aléatoire, statistiquement normale à $[X]$.

Le problème est résolu en multipliant chaque membre par $[X]^t$. Sachant que $[X]^t \times [e] = [0]$ puisque $[e]$ est normale à $[X]$, l'équation se simplifie

$$[X]^t \times [Y] = [X]^t \times [X] \times [A] \quad (3.4)$$

La matrice $[X]$ étant orthogonale, l'inversion de $[X]^t \times [X]$ donne une matrice diagonale. La matrice $[A]$ des coefficients du modèle peut donc être obtenue par l'éq. 3.5 et résolue.

$$[A] = [X]^t \times [X]^{-1} \times [X]^t \times [Y] \quad (3.5)$$

L'analyse de la variance est effectuée à partir de l'obtention de cette matrice $[A]$. Elle permet d'établir si un coefficient est significatif, c'est-à-dire a un effet sur la réponse supérieur à la dispersion expérimentale. Dans notre cas, cette dernière est numériquement égale au résidu du modèle.

Cette analyse de la variance passe par le calcul de deux valeurs. Tout d'abord, la somme des effets produits par un coefficient sur chaque expérience qui s'exprime d'après l'éq. 3.6.

$$\chi_{A_k}^2 = A_k^2 \times \|X_k\|^2 \quad (3.6)$$

Où A_k est la valeur du coefficient k et X_k est le vecteur relatif au coefficient k dans la matrice $[X]$.

La deuxième valeur est la variance expérimentale décrite comme suit

$$\sigma^2 = \frac{1}{\nu} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y})^2 \quad (3.7)$$

Où ν est le degré de liberté du résidu, qui est égal au nombre d'expériences moins le nombre de coefficients calculés moins 1 et Y est la valeur de la réponse.

À partir de ces valeurs, le test de Fisher-Snedecor est réalisé. Il permet de vérifier d'un point de vue statistique si la somme des effets produits par le coefficient k est plus grande que la variance expérimentale, avec une probabilité d'erreur α . Ce test se base sur le calcul de F

$$F(\alpha, 1, \nu) = \frac{\chi_{A_k}^2}{\sigma^2} \quad (3.8)$$

Plus la valeur de F est grande, plus l'effet est significatif. La valeur que doit atteindre F pour valider le test statistique dépend du degré de liberté du coefficient (égal à 1), du degré de liberté du résidu ν et de la probabilité d'erreur tolérée α . Nous avons décidé de fixer la probabilité d'erreur à 5%, celle-ci étant la probabilité conventionnelle. Le degré de liberté du résidu dans l'étude de l'expansion est de 62, de ce fait la valeur de F doit être supérieure à 4 pour que l'effet soit significatif.

Nous avons calculé les valeurs de F pour les différents facteurs ainsi que toutes les interactions possibles entre les facteurs. Pour simplifier la notation, la température sera nommée A , le taux d'alcalins B et le rapport n C . Par la suite, nous avons réalisé la somme des valeurs F associées au même facteur ou à la même interaction. Par exemple, nous avons sommé la valeur F de la température A et de celle-ci au carré A^2 . De même, les valeurs F des interactions entre la température et le rapport n (A/C , A^2/C et A/C^2) ont été sommées. Cette somme a pour objectif de classer par importance les effets sur

l'expansion des facteurs et de leurs interactions. Les résultats obtenus sont présentés sur la Fig. 3.23.

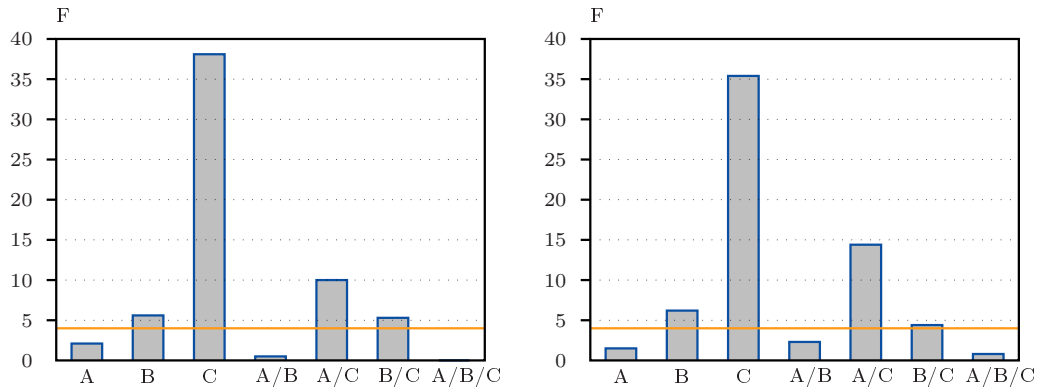


FIG. 3.23 – Importance des facteurs et de leurs interactions sur l'expansion à 10 jours (à gauche) et à 100 jours (à droite)

L'observation des courbes d'expansion des différents mortiers est confirmée par ces données. Effectivement, peu de variations sont visibles entre 10 et 100 jours concernant l'influence des différents paramètres.

Le facteur le plus influent dans les deux cas est le rapport n . L'interaction entre la température et le rapport n a également un impact important. En ce qui concerne le taux d'alcalins et l'interaction entre le taux d'alcalins et le rapport n , leurs influences sont du même ordre de grandeur. En effet, ils ont une influence mais relativement faible. Les autres facteurs et interactions n'ont pas d'influence sur l'expansion à 10 et 100 jours.

Modélisation de l'expansion à 10 et 100 jours

À partir du modèle établi précédemment, éq. 3.2, un modèle simplifié tenant compte uniquement des effets significatifs peut être réalisé. Néanmoins, comme nous le verrons par la suite, le modèle établi sera ajusté pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Pour cela le “manque d'ajustement”, expliqué par la suite, est utilisé. Certains modèles nécessiteront donc l'utilisation de facteurs ou interactions jugés insignifiants, pour mieux représenter les expériences.

Le modèle est exprimé en utilisant des variables centrées et réduites. Ses coefficients reflètent de l'importance des paramètres sur la réponse. Également, la constante correspond à l'expansion moyenne.

Le modèle obtenu pour l'expansion à 10 jours est donné par l'éq. (3.9).

$$\begin{aligned}
 \text{Expansion } 10j = & +240,8 - 4,4A - 13,1B + 78,2C \\
 & -27,8AC + 19,5BC \\
 & -34,2A^2 + 21,1B^2 + 11,7C^2
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Avec

A , la température, pouvant prendre des valeurs comprises entre -1 et +1.

B , le taux d'alcalins, pouvant prendre des valeurs comprises entre -1 et +1.

C , le rapport n , pouvant prendre des valeurs comprises entre -1 et +1.

Le modèle obtenu pour l'échéance de 100 jours est donné par l'éq. (3.10).

$$\begin{aligned} \text{Expansion 100j} = & +222,1 - 11,2A - 6,7B + 74,9C \\ & - 60,0AC + 20,6BC \\ & - 30,3A^2 + 23,1B^2 + 44,9C^2 + 25,5A^2C \end{aligned} \quad (3.10)$$

Où A , B et C ont les mêmes significations que pour le modèle à 10 jours.

Ces modèles représentent le comportement des mortiers stables. Les combinaisons qui ne sont pas possibles sont donc celles correspondant aux mortiers instables, à savoir une température $A = -1$, un rapport $n C = 1$ et un taux d'alcalins $[Na_2O]_{equi} B$ compris entre -1 et 1.

Pertinence des modèles

Afin de vérifier la pertinence des modèles réalisés, le “manque d'ajustement” peut être calculé [70]. Pour cela, on mesure la différence qui existe entre le modèle choisi et le modèle réel qui régit le phénomène étudié. La différence correspond à l'écart noté e . Celui-ci se décompose en deux parties. La première est une variable aléatoire ε qui tient compte du fait que la réponse est une grandeur aléatoire, appelée l'erreur pure. La deuxième partie est une variable non aléatoire Δ représentant la différence entre le modèle réel et le modèle choisi. C'est cette variable qui est appelée le “manque d'ajustement”.

La somme des carées du “manque d'ajustement” est égale à la différence entre la somme des carrés des résidus et la somme des carrés de l'erreur pure, éq. 3.11.

$$\sum_{i=1}^n (\Delta)^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{e})^2 - \sum_{i=1}^n (\varepsilon)^2 \quad (3.11)$$

Où $\hat{e}$ est la somme des carrés des résidus.

Le rapport de Fisher peut alors être mesuré pour déterminer si le “manque d'ajustement” et l'erreur pure sont du même ordre de grandeur. Son calcul est le suivant

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta)^2 / p}{\sum_{i=1}^n (\varepsilon)^2 / q} \quad (3.12)$$

Où p est le nombre de degrés de liberté du “manque d'ajustement” et q est le nombre de degrés de liberté de l'erreur pure.

La validation du modèle peut donc s'exprimer par la probabilité que le “manque d'ajustement” soit insignifiant. Ainsi plus cette probabilité sera élevée, plus le modèle sera jugé de bonne qualité. Au delà de 10%, celui-ci est jugé satisfaisant.

Le Tab. 3.10 reprend les écart-types des expériences et des modèles ainsi que la probabilité concernant le “manque d'ajustement”.

	10 jours	100 jours
Écart-type expérimental	72,9	80,4
Écart-type du modèle	34,9	39,7
Probabilité du “manque d’ajustement”	74,5%	11,4%

TAB. 3.10 – Écart-types des expériences et des modèles ainsi que probabilité du “manque d’ajustement” des modèles, pour les modèles à 10 et 100 jours

Les deux modèles donnent donc des résultats corrects puisque la probabilité du “manque d’ajustement” obtenue est supérieure à 10%. Également, les modèles donnent des écart-types du même ordre de grandeur, plus faibles que les écart-types des expériences.

La comparaison des modèles et plus particulièrement de leurs constantes, correspondant aux expansions moyennes, reflète bien la non-évolution de l’expansion entre 10 et 100 jours.

Variation dimensionnelle des mortiers conservés en condition scellée

L’exploitation des mesures par la méthode des plans d’expériences n’a pas été réalisée, du fait des écarts faibles.

Les évolutions du retrait endogène sont représentées sur la Fig. 3.24.

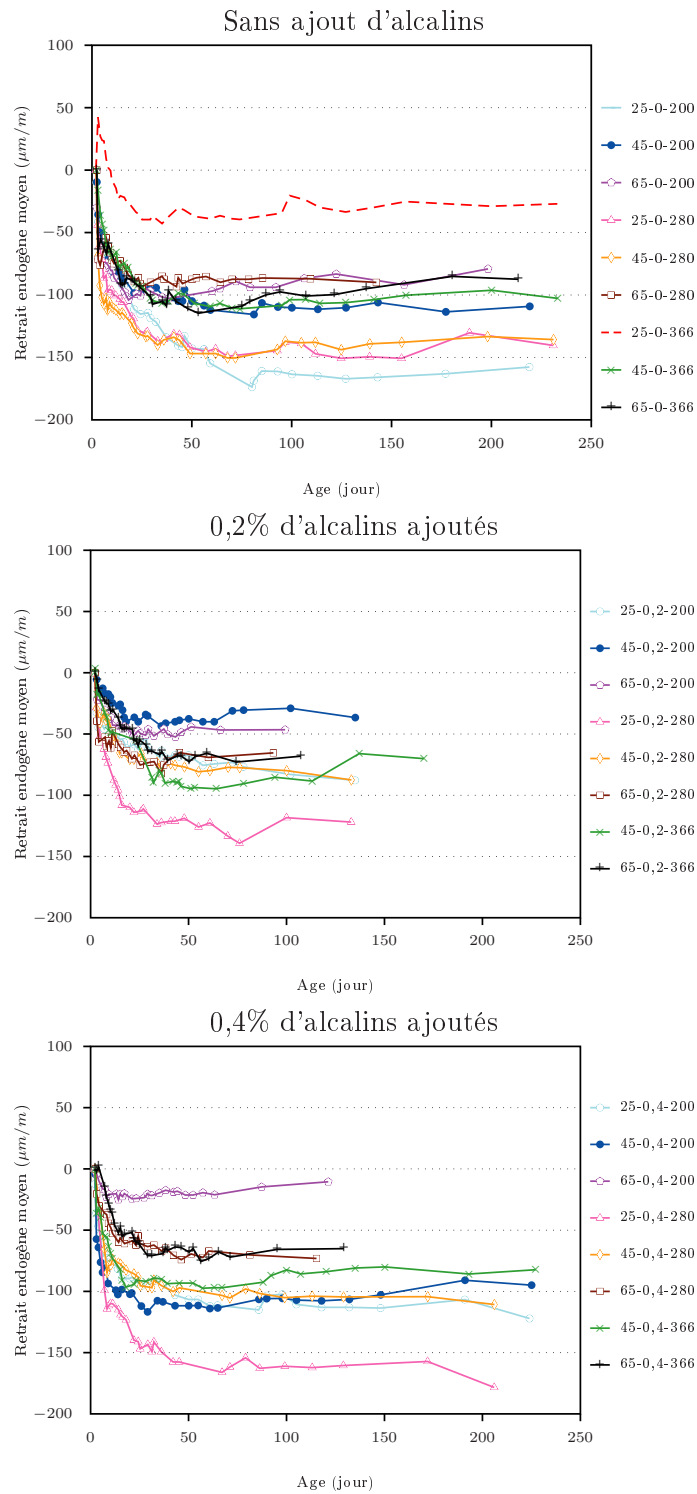


FIG. 3.24 – Retrait endogène des mortiers démoulés après 48 heures de traitement thermique

Les retraits endogènes des mortiers stables sont tous compris entre 0 et $-200\mu m/m$, ils sont donc considérés faibles. Les études précédentes montraient des retraits endogènes sur mortiers relativement importants. Ainsi, pour les mortiers avec $n=2,00$ et $n=2,80$, les

retraits étaient de l'ordre de $-450\mu m/m$. L'allongement de la durée de conservation des éprouvettes dans les moules (48h à la place de 24h) peut expliquer une partie de cette différence. En effet, plus le démoulage est tardif, plus une partie importante des déformations s'est produite avant le démoulage. Une autre explication réside dans la température de traitement thermique. L'augmentation de la température lors de l'hydratation va se traduire par un avancement de l'hydratation plus important à 48 heures pour une température élevée [131] et donc une diminution du retrait dû à l'hydratation.

Les retraits sont similaires pour les différents mortiers, avec des différences de 50 à $100\mu m/m$ d'un mortier à l'autre, soit légèrement supérieures à l'incertitude expérimentale (écart-type moyen de $25\mu m/m$). Aucune influence du rapport n et du taux d'alcalins, sur le retrait endogène, ne sont observées dans le domaine d'étude. La température a une influence limitée, diminuant légèrement le retrait endogène. Néanmoins, peu d'écarts sont visibles entre 45 et 65°C.

Seul le mortier 25-0-366 a un comportement différent. Après le démoulage, il gonfle avant de faire du retrait. Il se stabilise alors à environ $-20\mu m/m$. Lorsque l'on ajoute des alcalins à ce mortier, on obtient des mortiers instables (25-0,2-366 et 25-0,4-366) avec de l'expansion en conservation scellée. L'augmentation du rapport n associée à une température de 25°C a donc une influence importante sur la stabilité des mortiers.

3.4.2.3 Exploitation des résultats obtenus pour les mortiers à comportement instable

Les mortiers immergés à comportement instable ($\varepsilon > 1000\mu m/m$) sont les mortiers 25-0-366, 25-0,2-366 et 25-0,4-366. Ceux instables ayant présentés une expansion importante lors de leur conservation en condition scellée sont 25-0,2-366 et 25-0,4-366.

Cette exploitation est réalisée par mode de conservation. Le taux d'alcalins étant le seul facteur qui varie d'une composition à l'autre, aucune modélisation n'est réalisée.

Immersion

Les variations dimensionnelles et massiques des mortiers instables immergés ont été suivies. La fréquence de mesures a été adaptée pour ces mortiers. En effet, leur cinétique d'expansion très rapide a conduit à une fissuration dans les jours suivants le démoulage. De ce fait pour obtenir des courbes représentatives, nous avons décidé de faire des mesures à intervalle réduit. Ces mesures ont été réalisées jusqu'à un endommagement poussé du matériau qui ne permet plus sa mesure. L'expansion de ces mortiers est représentée sur la Fig. 3.25.

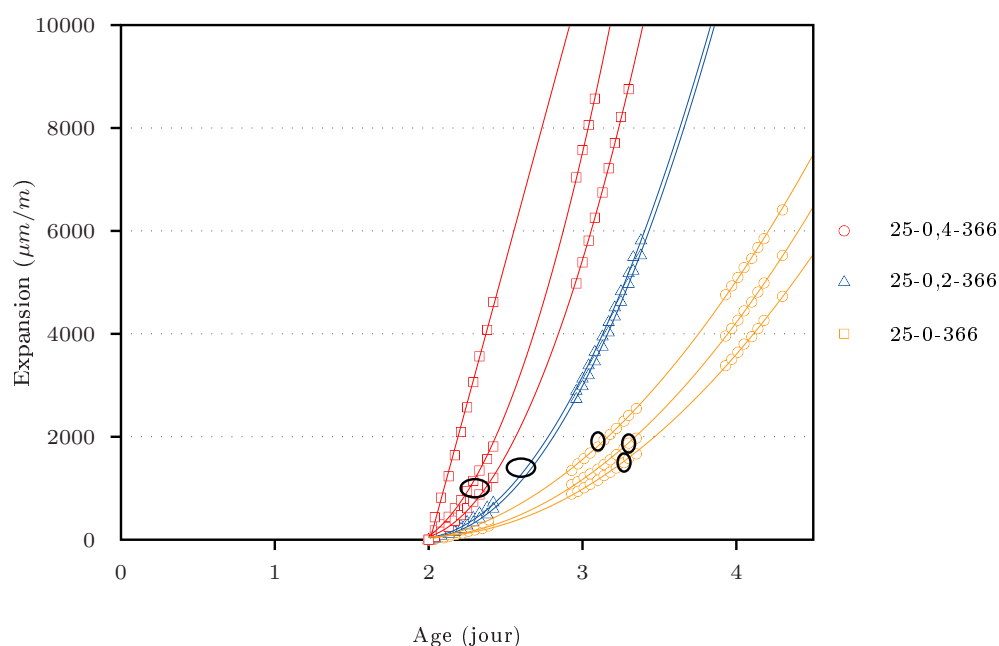


FIG. 3.25 – Expansion des mortiers immergés instables, démoulés après 48 heures de traitement thermique. Les cercles noirs correspondent aux moments où les mortiers ont fissurés

Les points sur le graphique correspondent aux mesures expérimentales. Pour cette représentation, l'expansion des différents mortiers de chaque formule est indiquée. Ainsi trois éprouvettes par formule sont représentées. Seule la formule 25-0,2-366 n'a que deux éprouvettes représentées, la troisième ayant présenté un comportement aberrant (une cinétique très éloignée des autres mortiers). Les courbes reliant les points sont des courbes de tendance de forme polynomiale.

D'après nos observations, les mortiers 25-0,4-366 sont les premiers à fissurer (voir les cercles noirs sur la Fig. 3.25), suivis des mortiers 25-0,2-366 et enfin des mortiers 25-0-366. Seule la première courbe de la formule 25-0,4-366 présente un comportement différent, courbe de tendance linéaire et non polynomiale. En effet, cette éprouvette était fissurée lors du démoulage.

Malgré la fissuration de ces matériaux, les résultats obtenus pour chaque éprouvette d'une même formule sont proches. Après leur fissuration, ces éprouvettes continuent leur expansion.

L'impact des alcalins dans ce cas est nettement visible, ils contribuent à accélérer l'expansion. Cependant, il faut remarquer que même sans l'ajout d'alcalins, les éprouvettes 25-0-366 fissurent.

À chaque mesure, une pesée de l'éprouvette a été réalisée, permettant de visualiser l'évolution massique de ces matériaux. Celle-ci est représentée sur la Fig. 3.26.

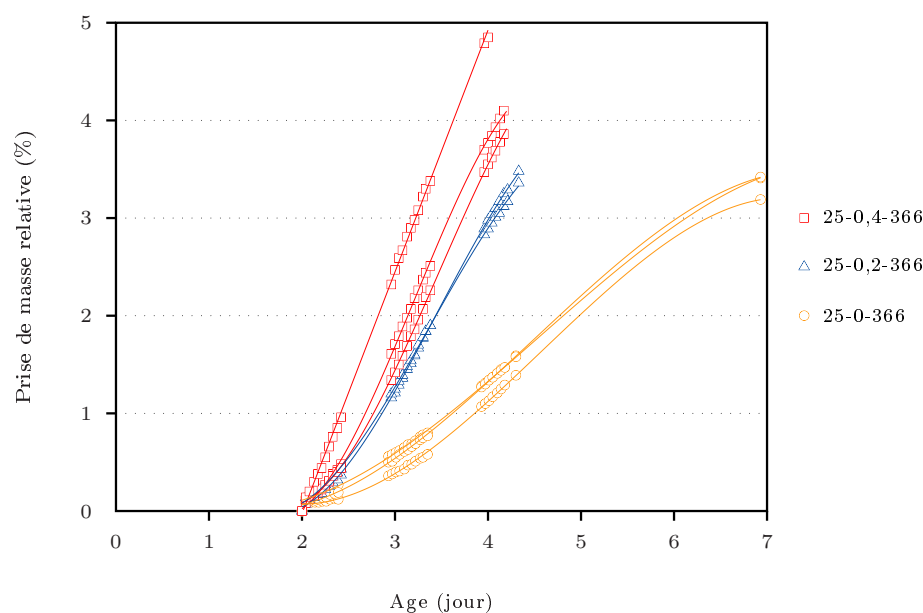


FIG. 3.26 – Variation massique des mortiers instables, démoulés après 48 heures de traitement thermique

Comme pour la représentation de l'expansion, les points correspondent aux mesures expérimentales et les courbes aux courbes de tendance. Les mortiers fissurent rapidement, à une prise de masse faible, proche de 1%. Sur les courbes des éprouvettes 25-0-366 qui ont été suivies plus longtemps, un début de palier est observé. Celui-ci correspond à la ruine du matériau et donc au remplissage maximal de ses fissures par l'eau.

La comparaison entre l'expansion et la masse est représentée sur la Fig. 3.27.

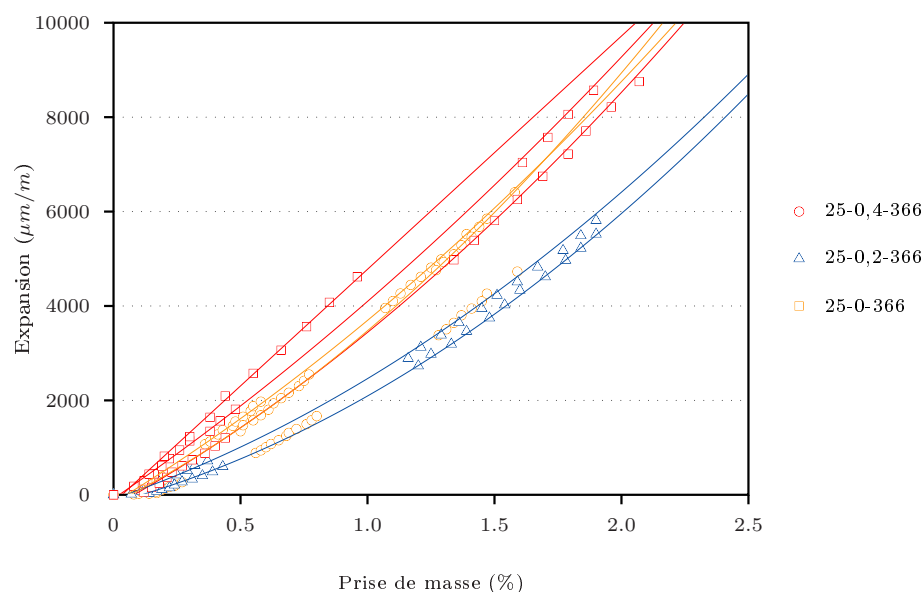


FIG. 3.27 – Variation longitudinale des mortiers en fonction de leur prise de masse

À partir de la variation massique, il est donc possible de déterminer la variation longitudinale des mortiers. Étant donné que la mesure de la variation longitudinale est limitée

par le bâti de mesure, l'évolution des mortiers peut être suivie plus longtemps à partir de la masse.

Conservation en condition scellée

Les déformations endogènes des mortiers instables 25-0,2-366 et 25-0,4-366 ont été suivies pendant 200 jours. Les courbes représentant ces évolutions se situent sur la Fig. 3.28.

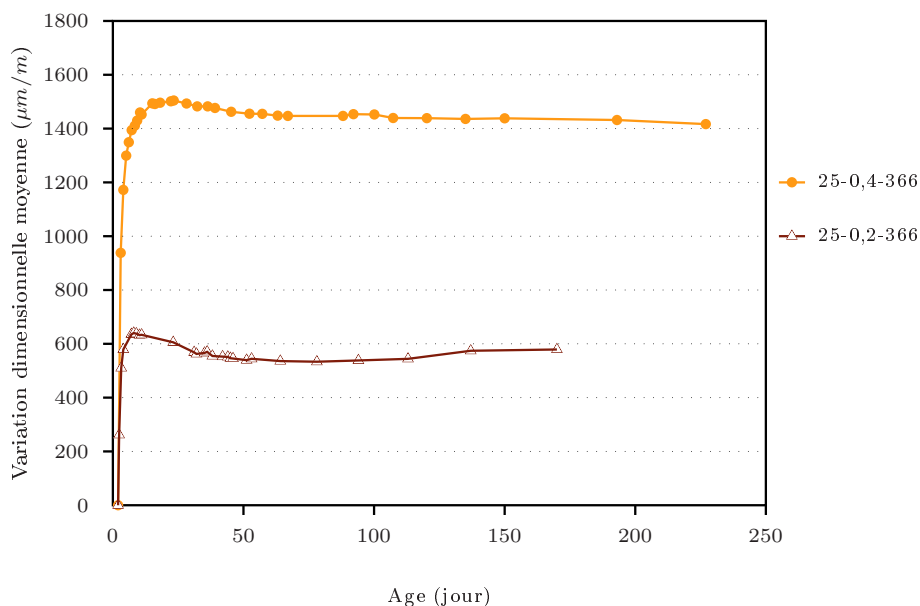


FIG. 3.28 – Variation dimensionnelle des mortiers instables conservés en condition scellée après le démoulage suivant les 48 heures de traitement thermique

Alors que les déformations endogènes des mortiers stables sont comprises entre -200 et $0 \mu m/m$, celles des mortiers instables sont beaucoup plus importantes. En effet, ces mortiers gonflent malgré leur conservation en condition scellée. L'expansion de 25-0,4-366 est considérée comme importante puisqu'elle est supérieure à $1000 \mu m/m$. L'autre mortier a une expansion de l'ordre de $600 \mu m/m$. L'impact du taux d'alcalins est clairement visible, l'expansion augmentant avec celui-ci. Ainsi, doubler la quantité d'alcalins double l'expansion mesurée.

Sur ces mortiers, le gonflement chimique est donc très supérieur à l'association de la contraction de Le Chatelier et du retrait d'autodessiccation.

3.4.3 Discussion

Cette étude a porté sur l'influence de la température, du taux d'alcalins et du rapport n sur la stabilité des mortiers à base de CSA. Elle a montré l'existence de deux types de comportement. Une partie des mortiers étudiés est jugée stable. Ceux-ci ont une expansion faible et leurs déformations endogènes sont également faibles. Les autres mortiers sont jugés instables. Ils fissurent en immersion et présentent de l'expansion ($800 \mu m/m$ et $> 1000 \mu m/m$) en condition scellée.

À $25^\circ C$ pour les mortiers dont $n=3,66$, un taux d'alcalins plus important induit une augmentation des cinétiques et des amplitudes d'expansion dans les deux milieux de conser-

vation. En condition scellée, doubler le taux d'alcalins entraîne une multiplication par 2 de l'expansion.

Les résultats obtenus par ce plan d'expériences montrent que l'augmentation de la température du traitement thermique (45°C et 65°C) stabilise le matériau. Les formules instables pour un traitement thermique à 25°C deviennent stables lors d'un traitement à 45°C et à 65°C. Lorsque la température augmente, la cinétique d'hydratation augmente également [131]. De ce fait, le degré d'hydratation des mortiers à 25°C est plus faible que celui obtenu pour une température plus élevée. Le traitement thermique à une température importante revient donc à démouler le matériau à une maturité plus importante, ce qui comme on l'a montré précédemment, permet d'obtenir des matériaux stables.

L'influence la plus importante sur la stabilité dimensionnelle des mortiers, quel que soit le milieu de cure, est attribuée au rapport n , le gonflement augmentant avec ce rapport.

Dans le cas des matériaux Portland, le taux d'alcalins et la température sont des facteurs néfastes à la stabilité de l'ettringite et donc du matériau. Au contraire, dans les matériaux sulfoalumineux, la température présente un rôle plutôt stabilisateur et les alcalins ont relativement peu d'impact, dans le domaine étudié.

3.5 Conclusion sur le domaine de stabilité

Ce chapitre avait pour objectif de déterminer les conditions de stabilité ainsi que les domaines de stabilité des systèmes CSA-gypse. Pour cela plusieurs paramètres ont été étudiés : la formulation, les conditions de traitement, la température et le taux d'alcalins.

Les résultats qui ont été obtenus ont mis en évidence que la stabilité des matériaux étudiés dépend fortement du rapport n . En effet, l'augmentation de ce rapport peut amener à l'instabilité du matériau. Cette instabilité ne sera visible que dans des environnements humides. Pour augmenter la proportion de gypse dans ces matériaux, sans risque d'instabilité, il faut isoler le matériau de tout contact avec un milieu humide. Pour connaître le temps nécessaire à ce traitement, une étude spécifique est nécessaire. Ainsi lorsque l'expansion est stabilisée (période estimée à moins de 14 jours), le matériau pourrait avoir atteint la maturité nécessaire pour être mis dans un environnement humide. Certaines applications ne permettent pas d'isoler le matériau pendant de si longues durées. Dans ce cas, les matériaux devront être formulés avec des rapports n compris entre 2,00 et 2,80 pour éviter tout risque. Le meilleur compromis étant de choisir une formulation dans le haut de cette fourchette. En effet, le matériau obtenu sera d'un point de vue écologique meilleur, puisque plus on met de gypse, moins l'empreinte environnementale est importante.

L'étude de l'influence de la température et du taux d'alcalins sur la stabilité de ces mortiers a présenté des résultats positifs. Contrairement aux matériaux Portland, augmenter la température ou le taux d'alcalins dans les matériaux sulfoalumineux n'amène pas à l'instabilité de ces matériaux. L'augmentation de la température a même une influence bénéfique sur la stabilité. Le taux d'alcalins n'a pas d'influence, sauf lorsque les matériaux sont instables. Ces conclusions sur la température et le taux d'alcalins restent néanmoins limitées au domaine étudié.

Chapitre 4

Processus d'hydratation du clinker sulfoalumineux

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus sur l'hydratation des matériaux à base de clinker sulfoalumineux et de gypse.

Le suivi des réactions d'hydratation a été réalisé lors d'une étude sur des pâtes de ciment au jeune âge, entre 4 heures et 14 jours. À partir de ces résultats, des hypothèses sont émises sur les mécanismes d'hydratation à l'origine du gonflement. Par la suite, ces hypothèses sont confirmées par deux études sur mortiers.

Sommaire

4.1	Suivis des réactions d'hydratation	149
4.1.1	Suivi de la réaction d'hydratation de la yeelimite	150
4.1.1.1	Phases anhydres et gypse	151
4.1.1.2	Phases hydratées	155
4.1.1.3	Suivi de l'hydratation de la yeelimite par observation en microscopie électronique à balayage	161
4.1.1.4	Confirmation de résultats par résonance magnétique nu- cléaire	168
4.1.2	Suivi de la réaction d'hydratation de la bélite	171
4.1.3	Degré d'hydratation des pâtes de ciment	172
4.1.4	Détermination de la saturation en eau des pâtes au moment de la fissuration	174
4.1.5	Conclusion et proposition de mécanisme de gonflement	177
4.2	Confirmation des mécanismes d'hydratation à l'origine de l'ex- pansion	178
4.2.1	Au jeune âge	180
4.2.1.1	Mécanisme lié à la cinétique de l'hydratation	181
4.2.1.2	Mécanisme d'origine chimique	182
4.2.1.3	Conclusion	183
4.2.2	Après 230 jours en condition scellée	184
4.2.2.1	Caractérisation des matériaux après 230 jours en condi- tion scellée	184
4.2.2.2	Hydratation du matériau pendant 28 jours d'immersion	185
4.2.2.3	Conclusion	191
4.3	Conclusions sur l'hydratation et les mécanismes d'hydratation à l'origine du gonflement	192

Les études menées sur la stabilité dimensionnelle des matériaux à base de CSA et de gypse ont montré des différences importantes de comportement macroscopique selon le rapport n . La signification de ce rapport ainsi que des notations utilisées dans ce chapitre sont décrites dans le paragraphe 2.2.

Afin d'expliquer ces différences de comportement, deux études ont été menées pour comprendre les mécanismes d'hydratation de ces matériaux.

La première étude a porté sur le suivi de l'hydratation au jeune âge, entre 4 heures et 14 jours, de quatre pâtes de ciment : P151-60, P200-60, P366-60 et P445-60. Le comportement macroscopique de ces matériaux, paragraphe 3.3.2, présentant des différences importantes selon le milieu de conservation, l'hydratation en condition scellée et en environnement humide (humidité relative du milieu supérieure à 90%) a été suivie. Des hypothèses sur les mécanismes d'hydratation à l'origine de l'expansion de ces matériaux sont également émises.

La deuxième étude, sur mortiers, a été menée à deux périodes. Ainsi l'hydratation a été suivie durant les 14 premiers jours de l'hydratation et après 230 jours de conservation en condition scellée suivis d'une immersion. Son objectif est de confirmer les mécanismes d'hydratation à l'origine des phénomènes d'expansion. Différents mortiers ont donc été caractérisés durant ces périodes.

4.1 Suivis des réactions d'hydratation

Les réactions d'hydratation ont été étudiées sur des pâtes de ciment formulées avec le CSA2. Des études de la littérature présentent des résultats sur l'hydratation de ces matériaux. Ainsi Zhang et Glasser [131] et Bernardo *et al.* [31] ont étudié l'hydratation de matériaux à base de CSA et de gypse au très jeune âge, dès le mélange des constituants. Les pâtes étudiées par Zhang et Glasser sont fabriquées à partir d'un ciment sulfoalumineux fabriqué et commercialisé en Chine. Ce ciment se compose de 83% de CSA mélangé à 17% de gypse. Les proportions des phases du CSA n'étant pas connues, il n'est pas possible de déterminer le rapport n correspondant. Le rapport e/l utilisé est de 0,43, il ne permet pas l'hydratation totale du matériau. L'étude de Bernardo *et al.* porte sur une pâte de ciment à base de CSA, correspondant à P157-50. Comme pour Zhang et Glasser, le rapport e/l qu'ils utilisent, ne permet pas l'hydratation totale du matériau. Les résultats obtenus par ces auteurs, dans ces deux publications, sur l'hydratation des matériaux portent sur l'évolution des quantités de phases obtenue par la méthode semi-quantitative de diffractométrie des rayons X. Ils sont présentés sur la Fig. 4.1.

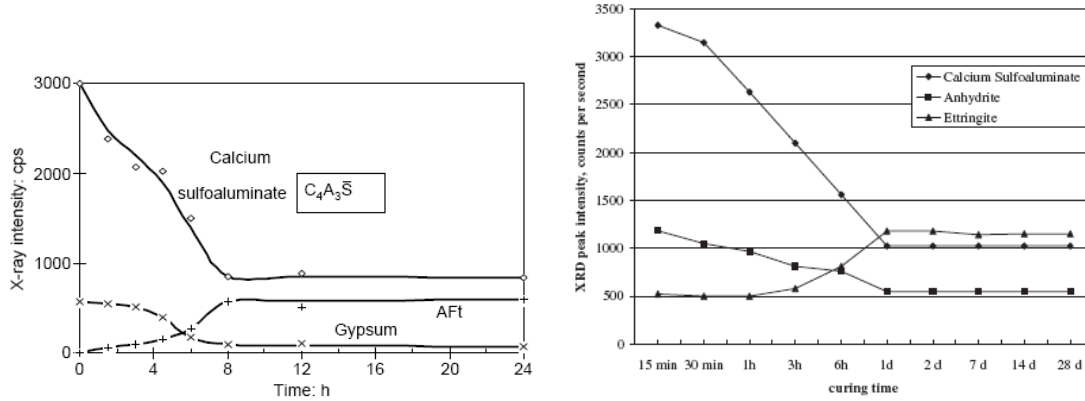


FIG. 4.1 – Évolution des intensités des raies principales de la yeelimite, du gypse et de l'ettringite obtenues par diffractométrie des rayons X sur des pâtes de ciment conservées en condition scellée, à gauche pour l'étude de Zhang et Glasser [131] et à droite pour l'étude de Bernardo *et al.* [31]

Ces deux études [131], [31] indiquent que la yeelimite commence à s'hydrater dès le mélange des constituants. Entre 8 heures et 1 jour, le degré maximal d'hydratation de ces mélanges est atteint. Ceci est déterminé par la consommation de la yeelimite et la formation de l'ettringite qui n'évoluent plus.

La prise rapide des matériaux à base de CSA et de gypse permet un démoulage rapide de ces matériaux. En effet, une étude spécifique à notre clinker a été réalisée, les résultats sont indiqués dans le paragraphe 5.2. À 4 heures, les pâtes de ciment peuvent être démoulées.

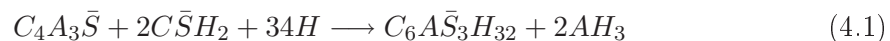
Nous avons caractérisé l'avancement des réactions d'hydratation entre 4 heures et 14 jours, sur des pâtes de ciment conservées à 20°C en condition scellée ou en environnement humide. Les systèmes étudiés sont P151-60, P200-60, P355-60 et P445-60. Les résultats obtenus sur la stabilité dimensionnelle de ces pâtes de ciment, présentés dans le paragraphe 3.3.2, ont montré la différence importante de comportement selon le milieu de cure. L'importance du milieu de cure sur l'hydratation et le comportement macroscopique de ces systèmes a également été indiquée par Beretka *et al.* [30] et Glasser et Zhang [68] dans les études qu'ils ont menées. Ainsi selon ces auteurs, en absence d'humidité apportée par l'environnement, l'hydratation stoppera du fait d'un manque d'eau, empêchant l'apparition de RSI. Les pâtes concernées sont donc dimensionnellement stables. Il convient de vérifier si les interprétations de Glasser et Zhang et de Beretka *et al.* peuvent être appliquées à nos systèmes.

Les méthodes de caractérisation que nous avons utilisées sont la microscopie électronique à balayage, les analyses thermiques, la diffractométrie des rayons X associée au traitement des diagrammes par la méthode de Rietveld et la résonance magnétique nucléaire. La description de ces méthodes se situent dans le paragraphe 2.3.

Les réactions d'hydratation de la yeelimite et de la bélite sont traitées séparément.

4.1.1 Suivi de la réaction d'hydratation de la yeelimite

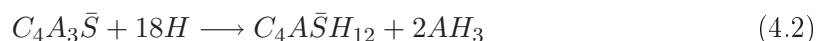
La réaction principale d'hydratation de la yeelimite suit l'équation



La yeelimite réagit donc avec le gypse et l'eau pour former de l'ettringite et de la

gibbsite. Les différentes méthodes de caractérisation ont permis de suivre l'évolution des quantités de yeelimite, de gypse, d'ettringite et de gibbsite. Ceci permet un bon suivi du processus d'hydratation.

Dans le cas de la pâte P151-60, les quantités de gypse et d'anhydrite ne sont pas suffisantes pour hydrater entièrement la yeelimite d'après la réaction (4.1). Une seconde réaction d'hydratation de la yeelimite intervient



La yeelimite réagit alors directement avec l'eau pour former du monosulfoaluminate et de la gibbsite. D'après la littérature [76], cette réaction étant plus lente que la réaction (4.1), elle se produit après la consommation totale du gypse en réaction avec la yeelimite (éq. (4.1)). Les techniques de caractérisation employées ne permettent pas le suivi de la quantité de monosulfoaluminate formée. En effet, en analyses thermiques la perte d'eau liée à cet hydrate se situe dans le même domaine de température que les pertes d'eau liée à l'ettringite, au gypse et aux *C-S-H* (voir paragraphe 4.1.1.2). En diffractométrie des rayons X, cette phase n'apparaît pas du fait de sa faible cristallinité. Et en résonance magnétique nucléaire, le pic représentatif du monosulfoaluminate est confondu avec celui de la gibbsite. Pour cette pâte, les phases suivies correspondront donc aux mêmes phases que celles étudiées pour les trois autres pâtes.

Dans un premier temps, le suivi des phases anhydres et du gypse est présenté. Par la suite, on suit les phases hydratées.

4.1.1.1 Phases anhydres et gypse

Les phases anhydres qui ont été suivies sont la yeelimite et l'anhydrite. Le suivi du gypse est également présenté dans ce paragraphe. Les phases yeelimite et anhydrite proviennent du clinker sulfoalumineux. Le gypse est quant à lui ajouté au clinker lors de la fabrication des matériaux, d'après la méthode décrite dans le paragraphe 2.2.3.

La diffractométrie des rayons X suivie d'un traitement des données par la méthode Rietveld permet de connaître le pourcentage massique de yeelimite présent dans les matériaux. Étant donné que le pourcentage massique initial de la yeelimite dans les pâtes est connu, il est possible de calculer l'avancement de la consommation de la yeelimite. Celui-ci est représenté sur la Fig. 4.2.

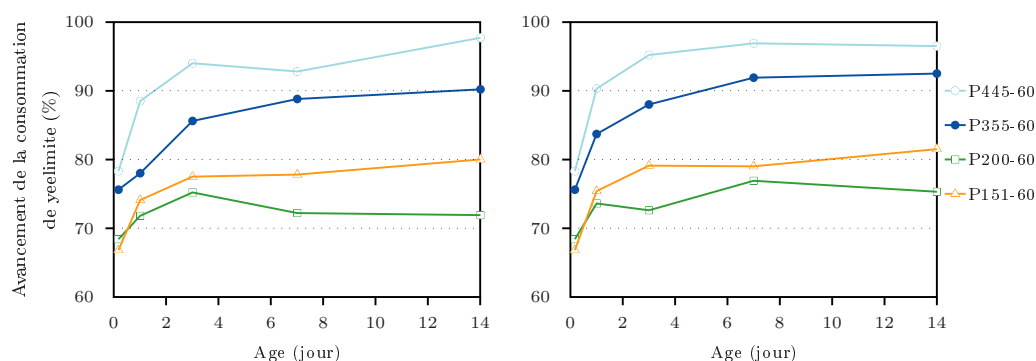


FIG. 4.2 – Avancement de la consommation de la yeelimite au cours du temps, lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)

Pour les pâtes P151-60 et P200-60, la réaction d'hydratation de la yeelimite s'arrête entre 1 et 3 jours. En effet, à partir de cet âge, l'avancement de la consommation de la yeelimite reste stable à une valeur comprise entre 75 et 80% de la yeelimite initiale. Ce phénomène est visible dans les deux modes de conservation de ces pâtes.

Pour les pâtes P355-60 et P445-60, la yeelimite est consommée en quantité plus importante au jeune âge (à 4 heures) que pour P151-60 et P200-60. Cependant, leur hydratation se poursuit plus longtemps, jusqu'à 7 jours. À 14 jours plus de 90% de la yeelimite initiale a été consommée. Comme pour les deux autres pâtes, le milieu de conservation n'influe pas sur la consommation de la yeelimite. En effet, les comportements observés dans les deux milieux sont similaires, le même ordre de grandeur de la consommation de la yeelimite étant observé. Ainsi, pour la pâte P445-60 la yeelimite a été consommée à 97% en condition scellée à 14 jours et à 96% lorsqu'elle est conservée en environnement humide.

La deuxième phase anhydre étudiée est l'anhydrite présente initialement dans le clinker. La quantité initiale d'anhydrite présente dans les pâtes de ciment est connue. La diffractométrie des rayons X avec le traitement des données par la méthode Rietveld, réalisée sur ces différentes pâtes, fournit le pourcentage massique de l'anhydrite dans les pâtes aux différentes échéances. Nous avons donc calculé l'avancement de la consommation de cette phase minérale. Il est représenté sur la Fig. 4.3.

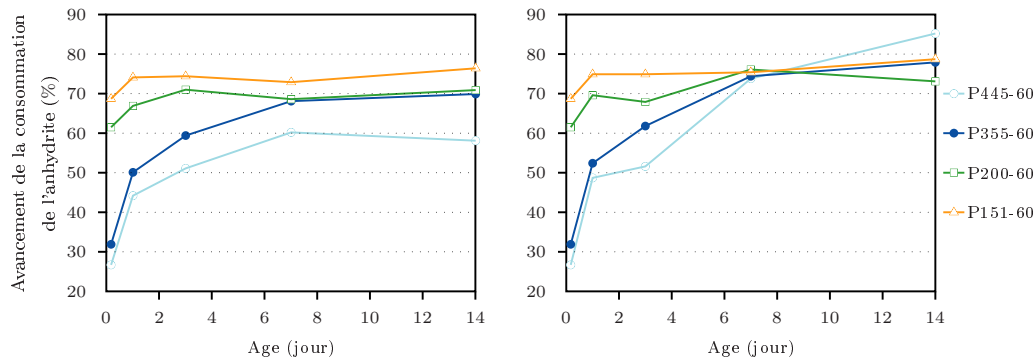
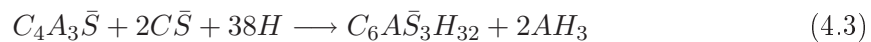


FIG. 4.3 – Avancement de la consommation de l'anhydrite au cours du temps, lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)

Pour P151-60 et P200-60, la quantité maximale d'anhydrite consommée est atteinte entre 1 et 3 jours d'hydratation. Ce comportement est en accord avec la consommation de la yeelimite. L'avancement de la consommation de l'anhydrite est alors compris entre 70 et 75%.

D'après la composition de la pâte P200-60, celle-ci ayant une quantité d'anhydrite et de gypse juste nécessaire à l'hydratation de la yeelimite, l'hydratation de la yeelimite, régie par la réaction (4.3), est donc terminée à 1 jour.



Par contre pour la pâte P151-60, la quantité d'anhydrite n'étant pas suffisante pour hydrater totalement la yeelimite, la yeelimite restante réagit directement avec l'eau selon l'équation (4.2). Cette réaction (4.2) est plus lente que la réaction (4.3) [76]. Si elle participait au processus d'hydratation des pâtes, une consommation de la yeelimite au-delà de 1 jour serait constatée. Ces résultats ne peuvent pas être vérifiés par la quantification du monosulfoaluminate formé. En effet, cet hydrate n'est pas caractérisé par les techniques

employées. Comme expliqué précédemment, en analyses thermiques la perte d'eau associée à cet hydrate se situe dans le même domaine de température que celle de l'ettringite et du gypse. En diffractométrie des rayons X, son degré de cristallisation ne permet pas de le détecter.

De plus, nous constatons comme pour la consommation de la yeelimite, que pour ces deux pâtes le milieu de conservation n'a pas d'influence sur la consommation de l'anhydrite dans les premiers jours de l'hydratation.

Les comportements des pâtes P355-60 et P445-60 sont similaires vis-à-vis de la consommation de l'anhydrite. Cette consommation se produit sur une période plus longue que pour les pâtes P151-60 et P200-60. Ainsi l'anhydrite va être consommé jusqu'à 7 jours en condition scellée, atteignant un degré d'avancement de 60% pour P445-60 et 70% pour P355-60. Lorsque ces pâtes sont conservées en environnement humide, la consommation de l'anhydrite va se poursuivre jusqu'à 14 jours, atteignant 85% pour P445-60 et quasiment 80% pour P355-60. Cette poursuite de la consommation de l'anhydrite peut être associée à la fissuration de ces deux pâtes dans ce milieu de conservation, ainsi qu'à l'apport d'eau en résultant. En effet, étant donné que durant cette période, la yeelimite ne continue pas de réagir, l'ouverture des fissures peut favoriser le passage en solution de l'anhydrite. Dans le cas de ces deux pâtes, la quantité de gypse introduite dans les matériaux étant plus importante que celle nécessaire à la consommation de la yeelimite, les quantités d'anhydrite consommées pour l'hydratation de la yeelimite peuvent être inférieures à celles de P151-60 et P200-60, en faveur de la consommation du gypse.

Une différence de cinétique d'hydratation des pâtes de ciment intervient donc en fonction du rapport n . Ainsi, lorsque $n > 2$, la quantité de gypse plus importante présente dans le matériau va contribuer à une hydratation de la yeelimite plus importante. Effectivement, pour P151-60 et P200-60, celle-ci va être comprise entre 75 et 80% de la yeelimite initiale alors que pour P355-60 et P445-60 elle va être supérieure à 90%. Dans les cas de P151-60 et P200-60 la consommation de la yeelimite et de l'anhydrite se produit jusqu'à 3 jours d'hydratation. Pour les autres pâtes de ciment, elle se déroule durant les 7 premiers jours d'hydratation.

Le milieu de conservation n'influe pas sur cette hydratation, les mêmes pourcentages de yeelimite et d'anhydrite étant consommés dans les deux milieux. Ainsi, par exemple pour P355-60, après 3 jours d'hydratation, entre 60 et 62% de l'anhydrite initiale est consommé quel que soit le milieu de conservation.

Pour compléter et vérifier ces conclusions sur l'hydratation de la yeelimite, la consommation du gypse est également suivie. Comme pour la yeelimite et l'anhydrite, les quantités de gypse aux différentes échéances ont été quantifiées par diffractométrie des rayons X avec un traitement des données par la méthode Rietveld. Les quantités de gypse initiales étant connues, l'avancement de la consommation du gypse a été calculé et représenté sur la Fig. 4.4.

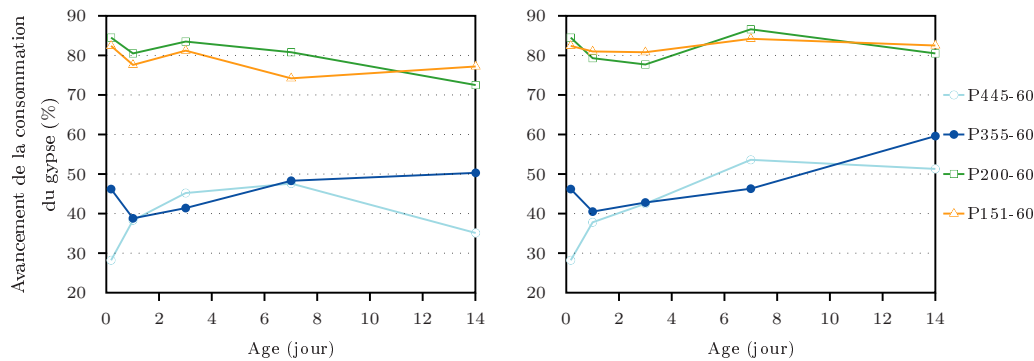


FIG. 4.4 – Avancement de la consommation du gypse au cours du temps, lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)

Les pâtes P151-60 et P200-60 présentent un comportement similaire. Pour les deux modes de conservation, la quantité maximale de gypse consommée est atteinte dès 4 heures. Les variations observables entre 4 heures et 14 jours sont vraisemblablement attribuables aux incertitudes de mesure. L'avancement de la consommation du gypse atteint 80%. À partir des consommations de la yeelimite et de l'anhydrite, il est possible d'estimer pour la pâte P200-60 la proportion de gypse censée être consommée. Par ce calcul, à 14 jours, la proportion de gypse consommée qui est attendue est de 73% en condition scellée et de 81% en environnement humide. Ces résultats théoriques coïncident avec les quantités de phases que nous avons déterminées par la méthode Rietveld.

La pâte P151-60 a été formulée de sorte que les quantités d'anhydrite et de gypse ne permettent pas d'hydrater entièrement la yeelimite selon la réaction (4.3). 24% de la yeelimite initiale doit donc théoriquement s'hydrater directement avec l'eau selon la réaction (4.2). Cependant, la quantité de yeelimite consommée (80% de la yeelimite présente initialement) a en grande partie réagi avec le gypse et l'anhydrite, puisqu'entre 75 et 80% des quantités de ces phases ont été consommées. On peut donc supposer que le degré d'avancement de cette deuxième réaction (4.2) est faible. Le temps de demi-réaction de cette réaction d'hydratation étant de 29,6 heures [76], la yeelimite non-consommée à 1 jour selon cette réaction ne sera pas consommée par la suite. En effet, la consommation de la yeelimite n'évolue pas entre 1 jour et 14 jours. Ceci signifierait que cette pâte contient peu de monosulfoaluminate et expliquerait donc sa faible expansion, présentée dans le paragraphe 3.3.2, $1000\mu m/m$ à environ 180 jours, comparée aux expansions des bétons de rapport $n < 2$ (paragraphe 3.2). Nous avons attribué ces expansions à la présence de monosulfoaluminate. Le monosulfoaluminate, qui est un hydrate métastable à $20^\circ C$, tend à se dissoudre, favorisant la précipitation d'ettringite et d'aluminates tricalciques hydratés (C_3AH_6) [51]. Ceci peut entraîner l'expansion du matériau [22]. Ainsi, pour le béton B101-60, la quantité de monosulfoaluminate formée est théoriquement plus importante que celle formée pour la pâte P151-60, le rapport n étant plus faible. Pour le béton B101-60, après 180 jours, son expansion est de l'ordre de $6000\mu m/m$. Elle est donc beaucoup plus importante que celle observée sur la pâte P151-60 et ce malgré le fait que le volume de pâte dans le béton soit de l'ordre de 28%. Cette importante différence d'expansion peut donc être attribuée à une différence dans la quantité de monosulfoaluminate.

Pour les pâtes P355-60 et P445-60, les comportements observés sont différents. Dans le cas de P445-60 le gypse est consommé jusqu'à 7 jours. La consommation du gypse initial est comprise entre 45 et 50% en condition scellée et entre 50 et 55% lors d'une conservation en environnement humide. Une explication à la diminution de la consommation du gypse entre

7 et 14 jours pour cette pâte en condition scellée peut être l'hydratation de l'anhydrite. Pour P355-60, la consommation du gypse est maximale dès 1 jour pour les deux modes de conservation, avec une consommation du gypse initialement présent de l'ordre de 45%. Cependant en environnement humide, une poursuite de la consommation du gypse est observée entre 7 et 14 jours. Dans cet intervalle de temps, ce matériau est fissuré et la yeelimite n'est pas consommée. Cette consommation de gypse pourrait donc être due à un passage des sulfates en solution du fait de l'apport d'eau par l'ouverture des fissures.

La quantité de gypse consommée dans le cas de la pâte P445-60 est supérieure à celle nécessaire pour hydrater totalement la yeelimite. En effet, dans l'hypothèse où l'anhydrite est entièrement consommé, un apport de 7,6% de gypse est nécessaire pour hydrater totalement la yeelimite. Le gypse consommé est de l'ordre de 12% à 7 jours. Cependant, lorsque l'on compare les quantités de yeelimite et d'anhydrite consommées par rapport aux quantités initiales, on peut attribuer la consommation supplémentaire de gypse à une consommation moindre d'anhydrite. Ceci peut être expliqué par une disponibilité supérieure du gypse pour des sur-gypsages importants. Plus le rapport n est important, plus il y a de gypse disponible et donc accessible par la yeelimite pour réagir. L'anhydrite est alors de moins en moins accessible avec l'augmentation du rapport n , la quantité de CSA diminuant avec cette augmentation.

Les suivis de la yeelimite, de l'anhydrite et du gypse ont mis en évidence des différences de comportement des pâtes vis-à-vis de l'hydratation de la yeelimite. Ainsi pour les pâtes formulées avec un rapport $n \leq 2$, l'hydratation présente une cinétique rapide puisque la réaction se termine entre 1 et 3 jours. Pour les pâtes formulées avec un rapport $n > 2$, l'hydratation va se poursuivre jusqu'à 7 jours.

Le taux d'hydratation de la yeelimite va être moindre pour les pâtes avec un rapport $n \leq 2$. Pour des valeurs supérieures du rapport n , plus celui-ci augmente plus le degré d'hydratation de la yeelimite est important. Comme indiqué précédemment, la disponibilité plus importante du gypse avec l'augmentation du rapport n favorise l'hydratation de la yeelimite.

Pour confirmer ces mécanismes d'hydratation, les quantités d'ettringite et de gibbsite formées ont été mesurées pour différentes échéances.

4.1.1.2 Phases hydratées

En présence de gypse ou d'anhydrite, deux phases hydratées sont obtenues par la réaction d'hydratation de la yeelimite. Il s'agit de l'ettringite et de la gibbsite. L'évolution des quantités d'ettringite cristallisée dans les différentes pâtes de ciment est obtenue par la diffraction des rayons X avec le traitement des données par la méthode Rietveld. Néanmoins, comme cela sera expliqué par la suite dans le paragraphe 4.1.1.4, l'ettringite de ces pâtes est cristallisée. Nous considérons donc dans la suite que l'évolution de l'ettringite, déterminée par diffractométrie des rayons X, correspond à la totalité de l'ettringite de la pâte. En ce qui concerne l'évolution de la gibbsite, elle est obtenue par analyses thermiques.

Les résultats concernant la quantité d'ettringite présente dans les matériaux sont sur la Fig. 4.5.

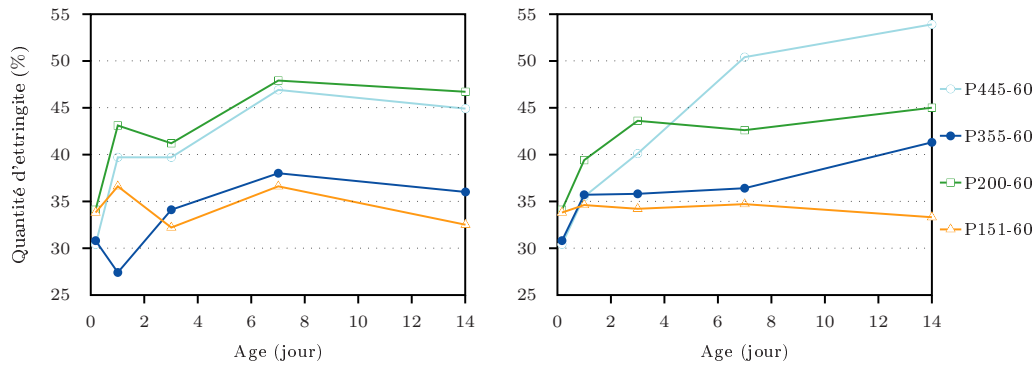


FIG. 4.5 – Évolution de la formation d'ettringite au cours du temps (en % de la masse de la pâte), lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)

La pâte P151-60 présente une précipitation maximale de l'ettringite dès 4 heures dans les deux modes de conservation. La quantité d'ettringite formée correspond à environ 70% de la quantité d'ettringite pouvant être produite compte tenu des quantités d'anhydrite, de gypse et de yeelimite présentes initialement dans le matériau. Cette valeur concorde donc avec celle de la quantité de yeelimite consommée par rapport à la yeelimite présente initialement. En effet, la proportion de yeelimite consommée est comprise entre 75 et 80%. La yeelimite peut s'hydrater avec le gypse, l'anhydrite et l'eau (éq. (4.1)) mais également uniquement avec l'eau (éq. (4.2)). La consommation de yeelimite non attribuée à l'hydratation avec le gypse et l'anhydrite peut être attribuée à l'hydratation uniquement avec l'eau. Comme les résultats des consommations de l'anhydrite et du gypse le montraient, cette deuxième réaction se produit effectivement dans le matériau. Cependant, son taux d'avancement semble être faible et ce, malgré un rapport e/l élevé, supérieur à celui nécessaire pour hydrater totalement la pâte de ciment.

La pâte P200-60 a une cinétique d'hydratation plus lente, avec une formation d'ettringite jusqu'à 3 à 7 jours, selon le mode de conservation. L'ettringite alors formée correspond à une proportion de 70 à 75% de l'ettringite susceptible d'être formée compte tenu des constituants initiaux. Cette proportion correspond aux quantités d'ettringite susceptible d'être formées par la consommation de 70 à 75% de la yeelimite en réaction avec le gypse (éq. (4.1)), proportion obtenue par ces analyses.

Pour P200-60, l'ettringite étant formée jusqu'à 7 jours alors que la yeelimite n'est consommée que jusqu'à 1 jour, un décalage entre la dissolution des phases anhydres et la précipitation de l'ettringite est envisageable. Pour P151-60 ce phénomène n'est toutefois pas observé, la consommation de la yeelimite se terminant à 1 jour comme la formation de l'ettringite.

Pour les pâtes P355-60 et P445-60, l'évolution de l'ettringite présente des différences selon le mode de conservation. En effet en condition scellée, la formation d'ettringite se produit jusqu'à 3 à 7 jours pour P355-60 atteignant une quantité d'ettringite de l'ordre de 35% de la masse de la pâte. Pour P445-60, elle se produit jusqu'à 7 jours atteignant 47% de la masse de la pâte de ciment. En environnement humide, la formation de l'ettringite se poursuit au-delà de 7 jours. Ainsi à 14 jours, la pâte P355-60 contient 42% d'ettringite et la pâte P445-60 contient 54% d'ettringite.

Pour les pâtes P200-60, P355-60 et P445-60, la totalité de la yeelimite hydratée va engendrer la formation d'ettringite et d' AH_3 . Au contraire pour la pâte P151-60, une partie de la yeelimite consommée peut amener à la formation de monosulfoaluminate. La masse

d'ettringite susceptible d'être formée compte tenu de la quantité de yeelimite consommée n'est donc pas déterminée pour P151-60. Pour les trois autres pâtes, aux échéances de 4 heures et 1 jour, correspondant aux échéances avant la fissuration de P445-60, une comparaison entre la quantité d'ettringite formée et celle susceptible d'être formée compte tenu de la quantité de yeelimite consommée, à ces échéances, est réalisée. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le Tab. 4.1.

		P200-60	P355-60	P445-60
4 heures	Prévue (%)	43,1	40,7	38,9
	Formée (%)	34,1	30,8	30,4
24 heures	Prévue (%)	46,4	45,1	44,9
	Formée (%)	39,4	35,7	35,5

TAB. 4.1 – Quantités d'ettringite susceptibles d'être formées en environnement humide compte tenu des quantités de yeelimite consommées dans cet environnement et quantités d'ettringite formées dans cet environnement, aux échéances de 4 et 24 heures

Ces résultats confirment un décalage entre le passage en solution de la yeelimite (correspondant à sa consommation) et la formation d'ettringite à partir des ions de cette solution. La réaction d'hydratation de la yeelimite se déroule donc en deux temps. Tout d'abord la yeelimite passe rapidement en solution. Par la suite la deuxième réaction, plus lente, intervient. Il s'agit de la réaction de cristallisation de l'ettringite.

Les analyses thermiques des matériaux à base de CSA et de gypse présentent trois pics endothermiques. Un des diagrammes d'analyses thermiques obtenu, celui de la pâte P200-60 à 1 jour lors d'une conservation en environnement humide, est indiqué comme exemple sur la Fig. 4.6.

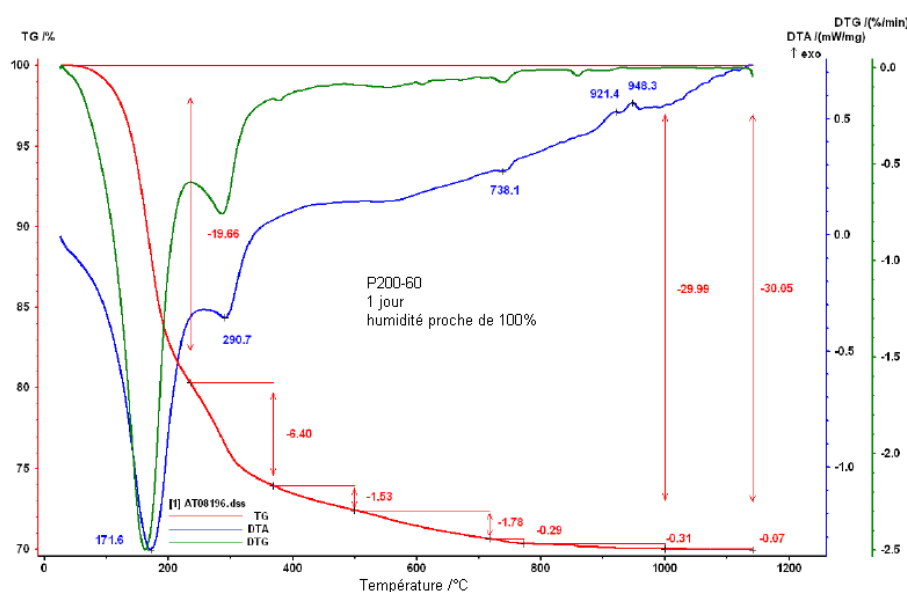


FIG. 4.6 – Diagramme d'analyse thermique de la pâte P200-60 à 1 jour, conservée en environnement humide après son démoulage à 4 heures

Le Tab. 4.2 reprend les phases perdant leur eau liée lors des analyses thermiques selon

le domaine de température.

Température	Phases
Vers 150°C	Ettringite, gypse, <i>C-S-H</i> et monosulfoaluminate pour P151-60
Vers 270°C	Gibbsite

TAB. 4.2 – Phases hydratées perdant leur eau liée lors des analyses thermiques, en fonction de la température

Le troisième pic observé sur les analyses thermiques, vers 730°C, correspond à la calcite de carbonatation.

Les pertes de l'eau liée à la gibbsite correspondent donc à un pic isolé, le domaine de température de la perte de masse de cette eau est connu [31]. L'évolution de la gibbsite peut donc être suivie en utilisant les analyses thermiques. En effet, cette phase n'est pas observée en diffractométrie des rayons X du fait de sa faible cristallinité, comme nous le verrons par la suite.

L'évolution des pertes d'eau liée de la gibbsite déterminées par analyses thermiques est représentée sur la Fig. 4.7.

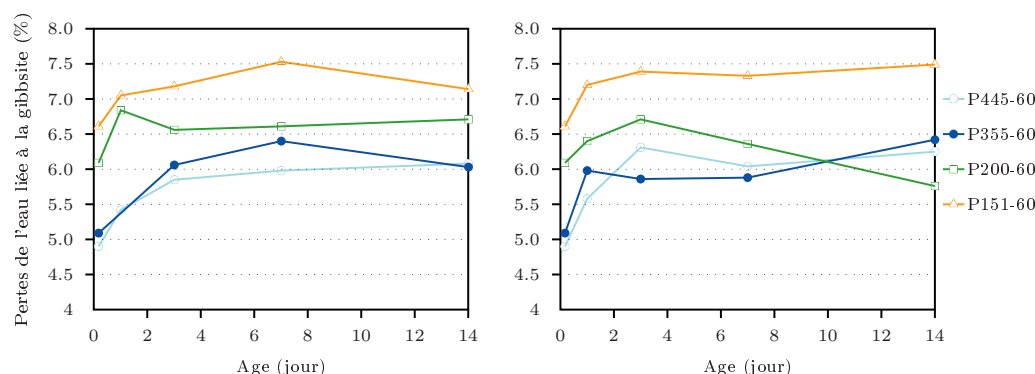


FIG. 4.7 – Évolution des pertes d'eau liée de la gibbsite au cours du temps, lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)

Les pâtes P151-60 et P200-60 ont un comportement similaire vis-à-vis de la formation de la gibbsite. La gibbsite se forme jusqu'à 1 jour pour les deux modes de conservation. Les variations entre 1 et 14 jours sont attribuées à la dispersion expérimentale. Cette cinétique de précipitation concorde avec la cinétique de consommation de la yeelimite, de l'anhydrite et du gypse.

Les pâtes P355-60 et P445-60 ont une cinétique de cristallisation de la gibbsite plus lente, jusqu'à 3 à 7 jours pour les deux modes de conservation. Ceci concorde avec la cinétique de consommation de la yeelimite, de l'anhydrite et du gypse. Les quantités de gibbsite formée sont alors plus faibles que pour la pâte P200-60. En effet, les pâtes étant formulées à masse de liant constante, augmenter le rapport n revient à diminuer la quantité de yeelimite dans la pâte et donc la quantité de gibbsite susceptible d'être formée.

Les cinétiques de formation de la gibbsite sont similaires aux cinétiques de consommation de la yeelimite, de l'anhydrite et du gypse. Cependant, les pertes de masse déterminées

par le deuxième pic des analyses thermiques sont supérieures à celles pouvant être obtenues si l'on considère les quantités de yeelimite, d'anhydrite et de gypse consommées. Le Tab. 4.3 reprend les pertes d'eau liée à la gibbsite déterminées par analyses thermiques à 1 jour en environnement humide. Il reprend également les pertes d'eau liée à la gibbsite, attendues, compte tenu de la quantité de yeelimite consommée à cette échéance.

	P151-60	P200-60	P355-60	P445-60
% d'eau liée à la gibbsite d'après les analyses thermiques	7,20	6,40	5,98	5,58
% d'eau liée à la gibbsite d'après la yeelimite consommée	4,32	4,00	3,88	3,86

TAB. 4.3 – % d'eau liée de la gibbsite à 1 jour en environnement humide, d'après les analyses thermiques et après calculs, en considérant la quantité de yeelimite consommée

Les pertes d'eau liée à la gibbsite déterminées par analyses thermiques sont surestimées par une superposition du premier et du second pics d'analyses thermiques. Ceci a été vérifié en réalisant sur l'une des pâtes de ciment ces analyses avec une montée en température de 2°C/minute au lieu de 10°C/minute couramment utilisée. Les courbes obtenues avec les deux montées en température sont présentées sur la Fig. 4.8.

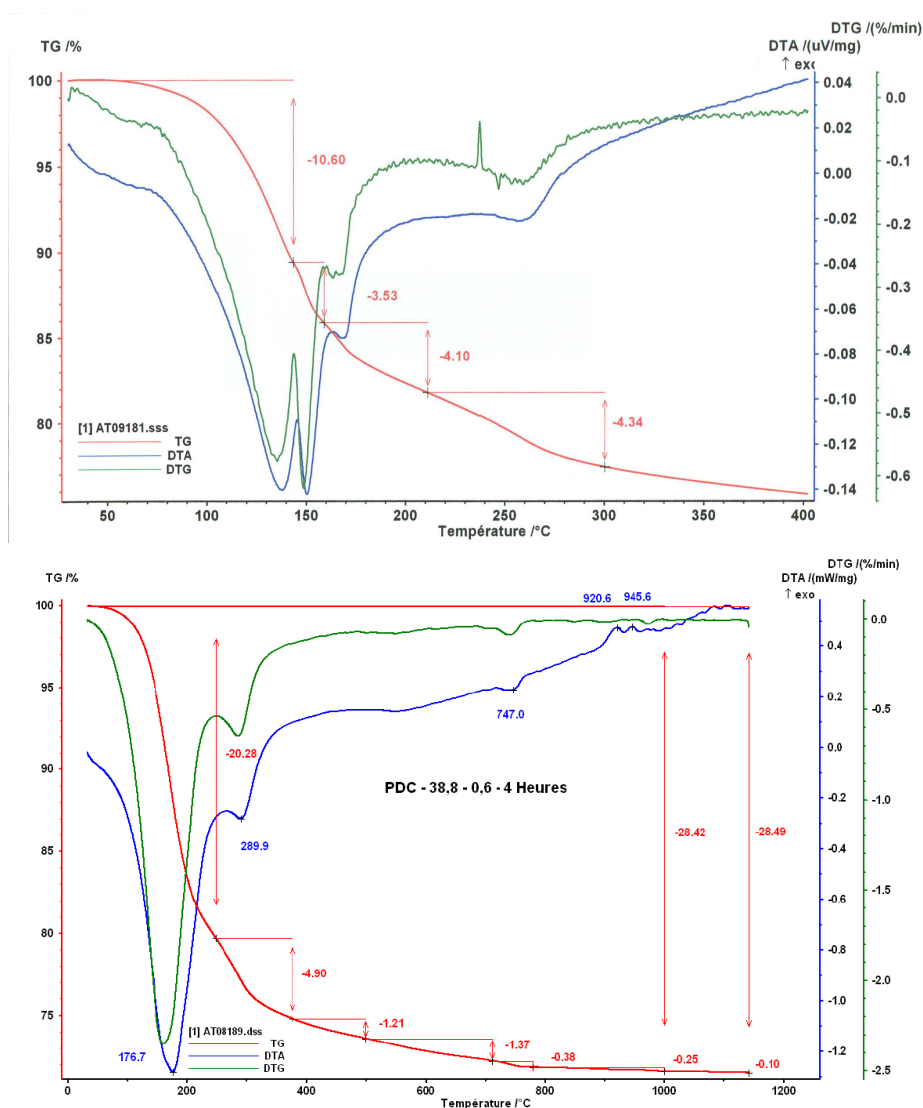


FIG. 4.8 – Courbes d'analyses thermiques de la pâte P445-60 à l'âge de 4h obtenues avec une montée en température de 2°C/min en haut et 10°C/min en bas

La comparaison des deux courbes, selon la vitesse de montée en température, montre une différence dans le nombre de pics et dans les pertes de masse attribuées à chacun des pics. Ainsi le premier pic se divise en trois pics. Le premier, vers 135°C, est attribué à l'eau liée à l'ettringite. Le second, vers 150°C, est attribué à la perte d'une partie de l'eau liée au gypse. Le troisième pic, vers 170°C, correspond à l'autre partie de l'eau liée au gypse. Le pic suivant, vers 260°C, est celui attribué à la perte d'eau liée à la gibbsite. Cette montée en température plus lente permet donc de mieux séparer les pics et donc de mieux définir les pertes de masse associées aux hydrates. Ainsi en diminuant la vitesse, la perte de masse associée à la gibbsite a été estimée à la baisse, passant de 4,90% à 4,34%. L'erreur relative est donc de 14% lorsque la montée en température est de 10°C/minute comparée à 2°C/minute. Néanmoins avec cette montée en température, les pics de perte d'eau des hydrates se superposent encore. La perte d'eau associée à la gibbsite est donc encore légèrement surestimée. Pour améliorer la détermination de celle-ci il faudrait donc encore diminuer la vitesse de montée en température. Compte tenu du temps d'acquisition

nécessaire pour réaliser les analyses thermiques d'une pâte de ciment lorsque la vitesse est de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, cette vitesse n'a pas pu être appliquée pour une étude de l'hydratation aussi vaste.

La réalisation de ces analyses thermiques à vitesse réduite a également permis de mettre en évidence la présence d'un gel d'hydroxyde d'aluminium qui correspond à un léger pic vers 50°C . L' AH_3 présente dans nos matériaux est donc un mélange de gel d'hydroxyde d'aluminium et de gibbsite (hydroxyde d'aluminium cristallisé). Cela pourrait donc expliquer que l' AH_3 n'est pas détectable par diffractométrie des rayons X puisqu'elle correspond à un mélange moins bien cristallisé. Malgré la superposition des pics nous considérons pour nos travaux que les pertes de masse attribuées à la gibbsite sont comparables les unes aux autres. L'évolution des pertes de masse est donc considérée comme exacte. Cependant à partir de celles-ci, la quantité de gibbsite ne sera pas calculée. Les résultats obtenus nous renseignent donc sur la cinétique de cristallisation de la gibbsite uniquement.

Les résultats obtenus nous ont permis de suivre la cinétique d'hydratation de la yeelite. Ainsi, la pâte P151-60 présente la cinétique d'hydratation la plus rapide avec une stabilisation de ses quantités de phases formées dans la pâte dès 1 jour. La pâte P200-60 présente le même type de comportement, la consommation des constituants initiaux étant stabilisée à 1 jour. La formation de gibbsite est également stabilisée à partir de cette échéance. Seule la formation d'ettringite se poursuit jusqu'à 3 à 7 jours. Cette cristallisation de l'ettringite qui intervient plus tard que le passage en solution des phases anhydres n'a pas d'influence sur le comportement macroscopique de ces matériaux. En effet, P200-60 a un comportement stable. Les pâtes, de rapport $n > 2$, ont une cinétique d'hydratation plus lente. Le processus d'hydratation se poursuit pendant 7 jours, voir 14 jours pour l'ettringite. Cependant, l'avancement de la réaction est plus important du fait de la disponibilité plus importante de gypse, et ce dès 4 heures.

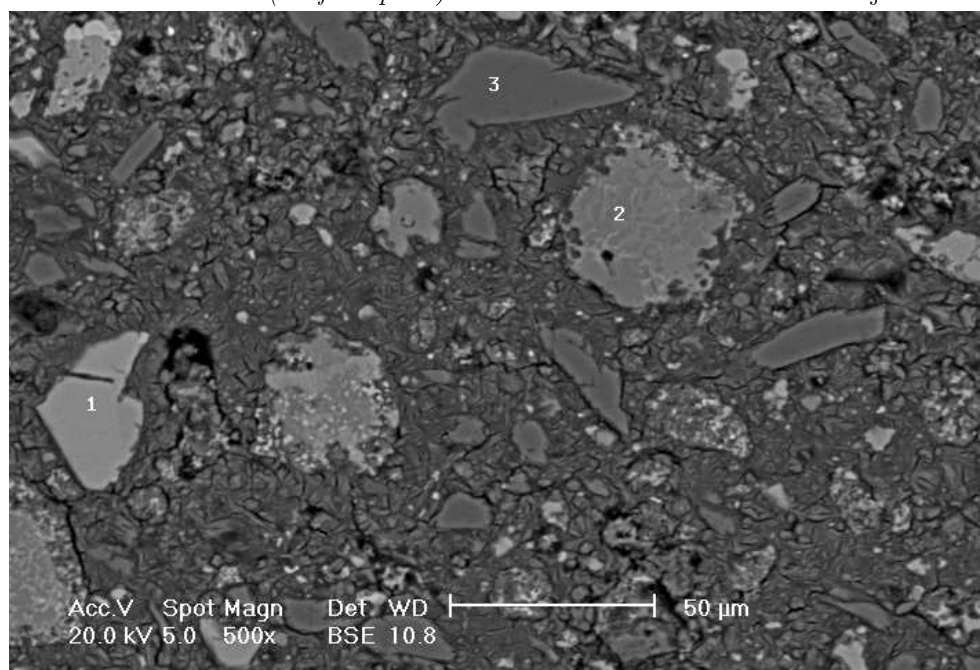
De plus, nous avons mis en évidence que le milieu de conservation n'a pas d'influence sur la consommation des phases anhydres et la formation des phases hydratées.

Ces résultats permettent d'éliminer l'hypothèse suivante : le gonflement est dû à la proportion d'hydrates formés.

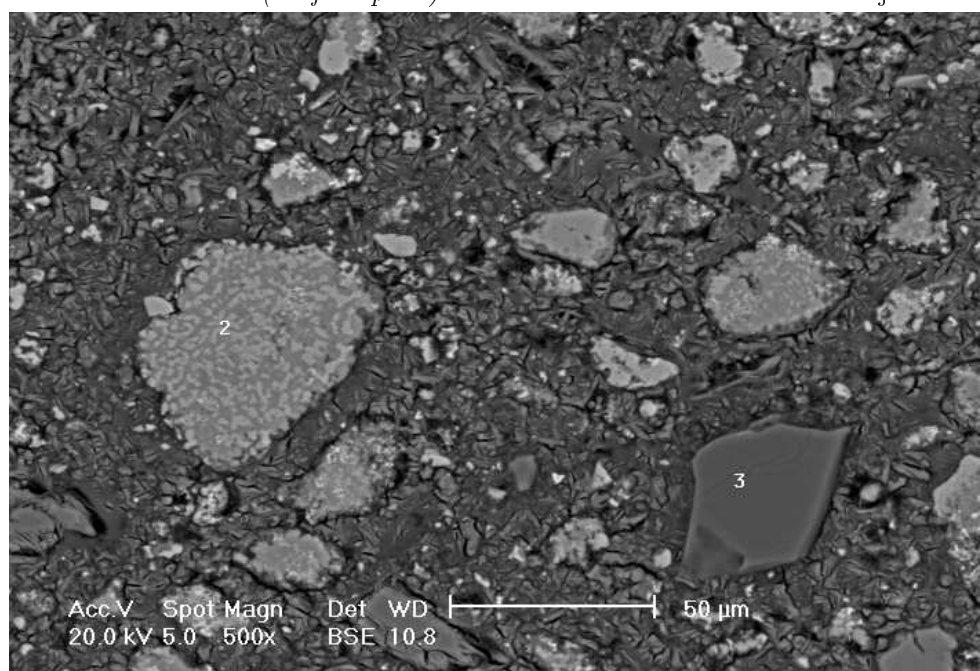
4.1.1.3 Suivi de l'hydratation de la yeelite par observation en microscopie électronique à balayage

Des fractures et des surfaces polies de ces pâtes de ciment ont été réalisées pour être observées en microscopie électronique à balayage, comme décrit dans le paragraphe 2.3.8. Ces observations renseignent sur le faciès et la localisation des différentes phases ainsi que sur l'avancement de l'hydratation du matériau. Des exemples de faciès observés par microscopie électronique à balayage sont présentés sur les Fig. 4.9, 4.10, 4.11 et 4.12.

Pâte de ciment (*surface polie*) P200-60 en condition scellée à 3 jours



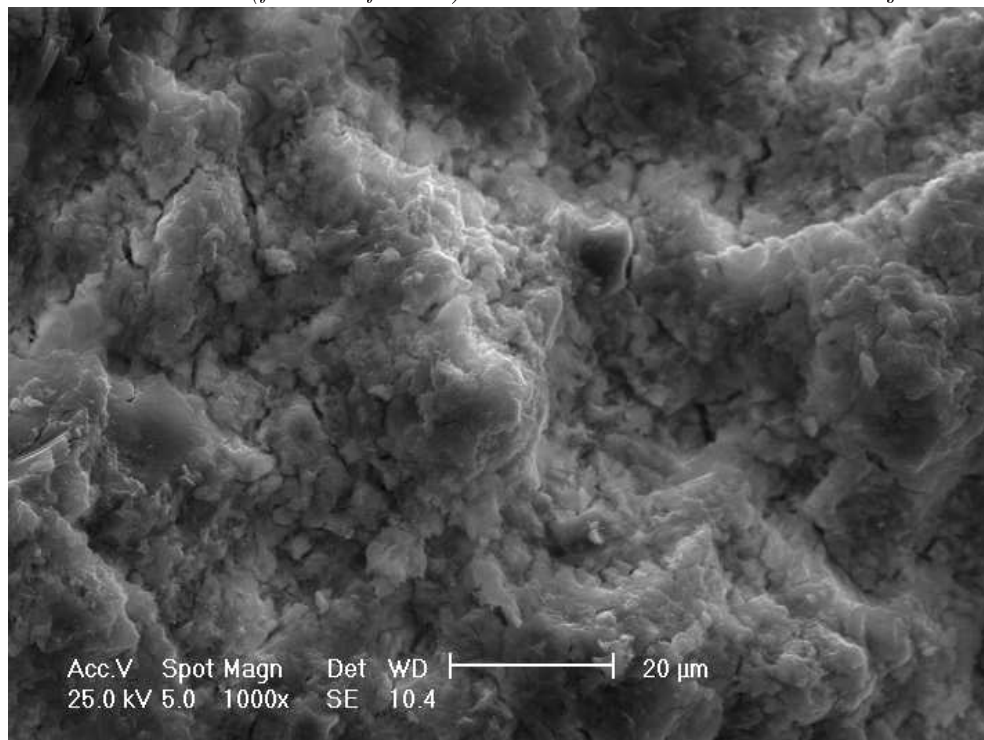
Pâte de ciment (*surface polie*) P445-60 en condition scellée à 14 jours



1 : la bélite 2 : la yeelimite 3 : le gypse

FIG. 4.9 – Observations au MEB

Pâte de ciment (*fracture fraîche*) P355-60 en condition scellée à 3 jours



Spectre de la pâte de ciment (obtenu par EDAX) P355-60 en condition scellée à 3 jours

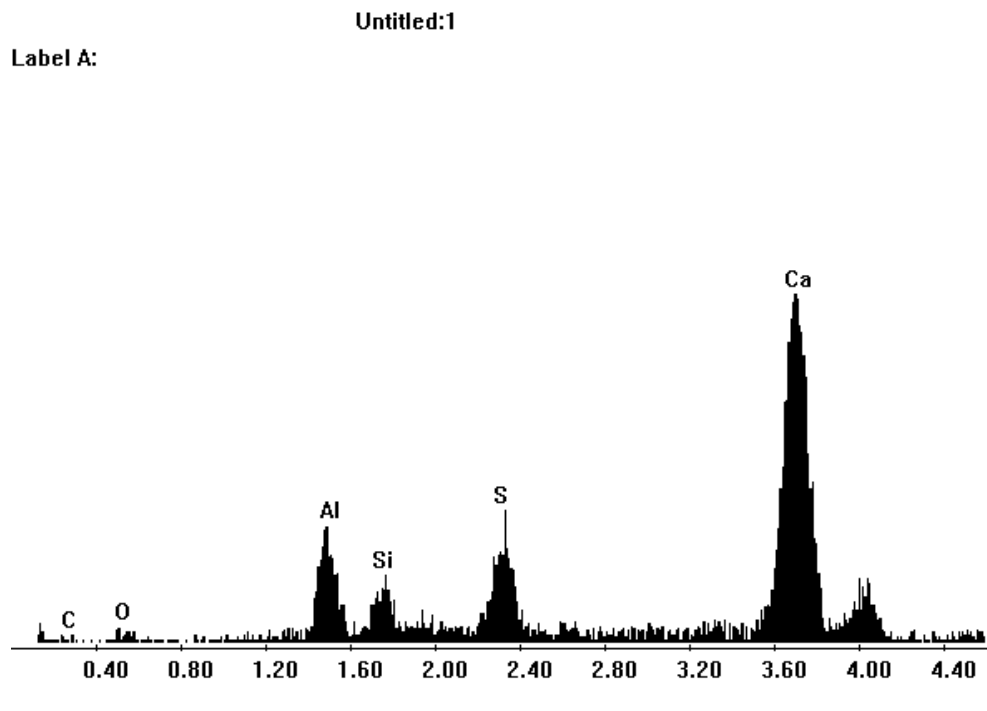
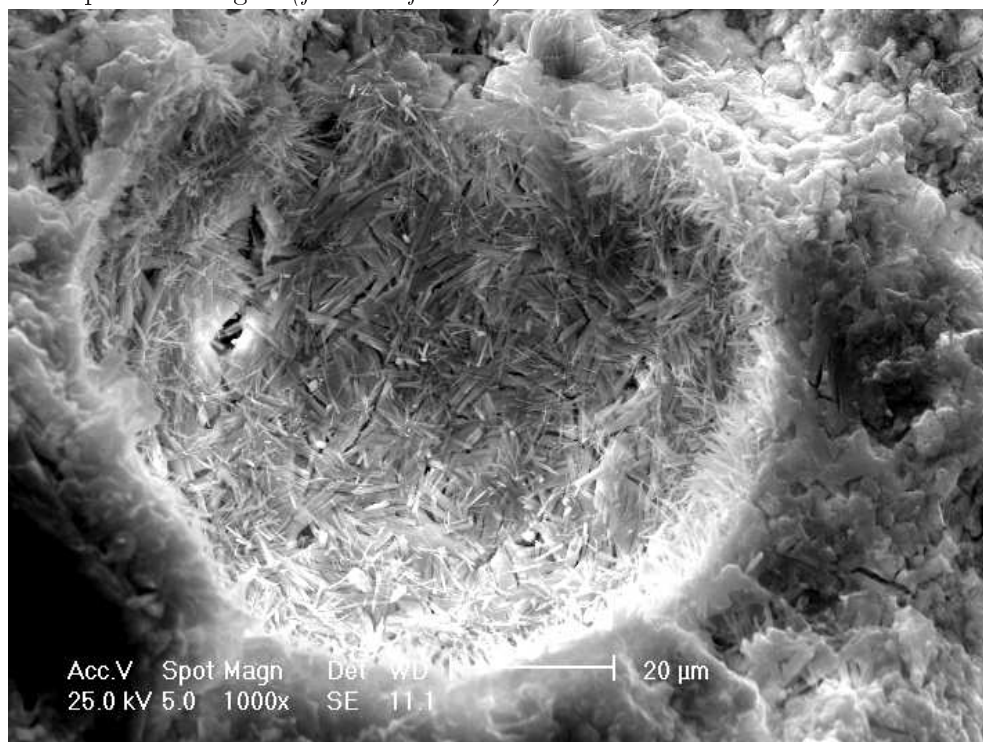


FIG. 4.10 – Observations au MEB

Vacuole remplie d'ettringite (*fracture fraîche*) P151-60 en environnement humide à 3 jours



Gypse au milieu de la pâte de ciment (*fracture fraîche*) P445-60 en environnement humide à 3 jours

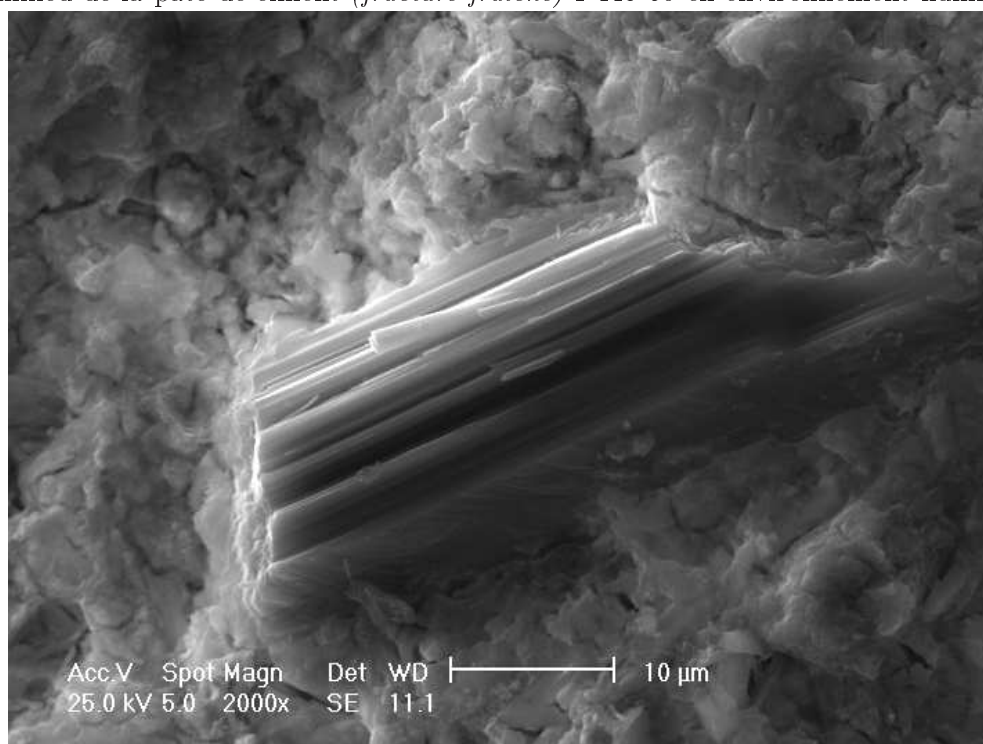
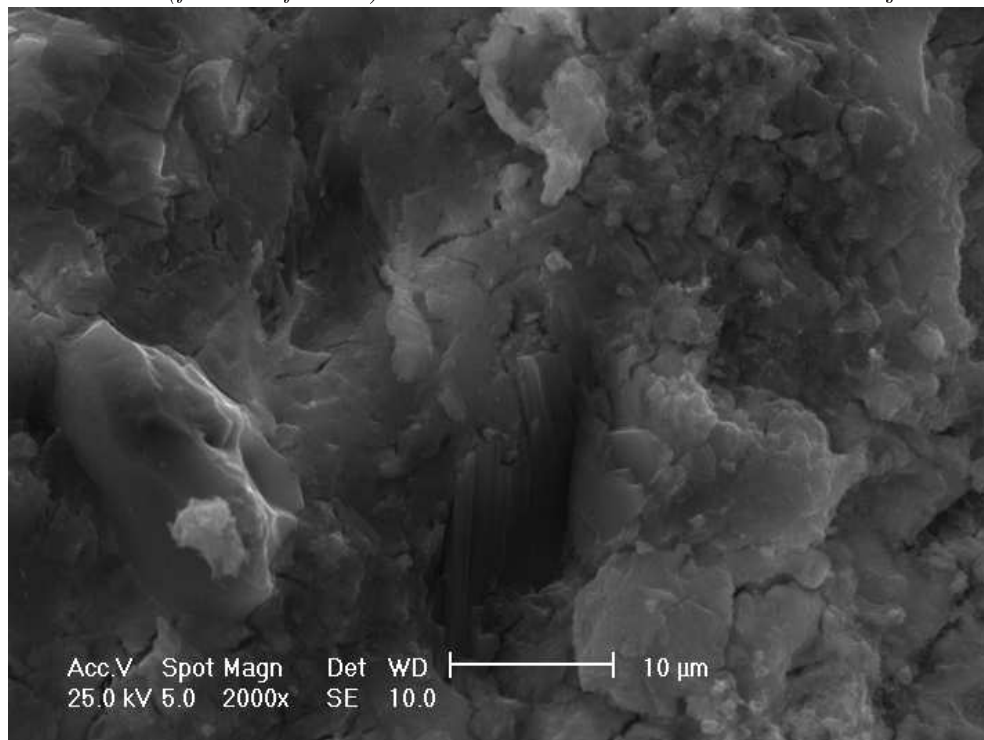


FIG. 4.11 – Observations au MEB

Gibbsite (*fracture fraîche*) P355-60 en environnement humide à 3 jours

Spectre de la gibbsite (obtenu par EDAX) P355-60 en environnement humide à 3 jours

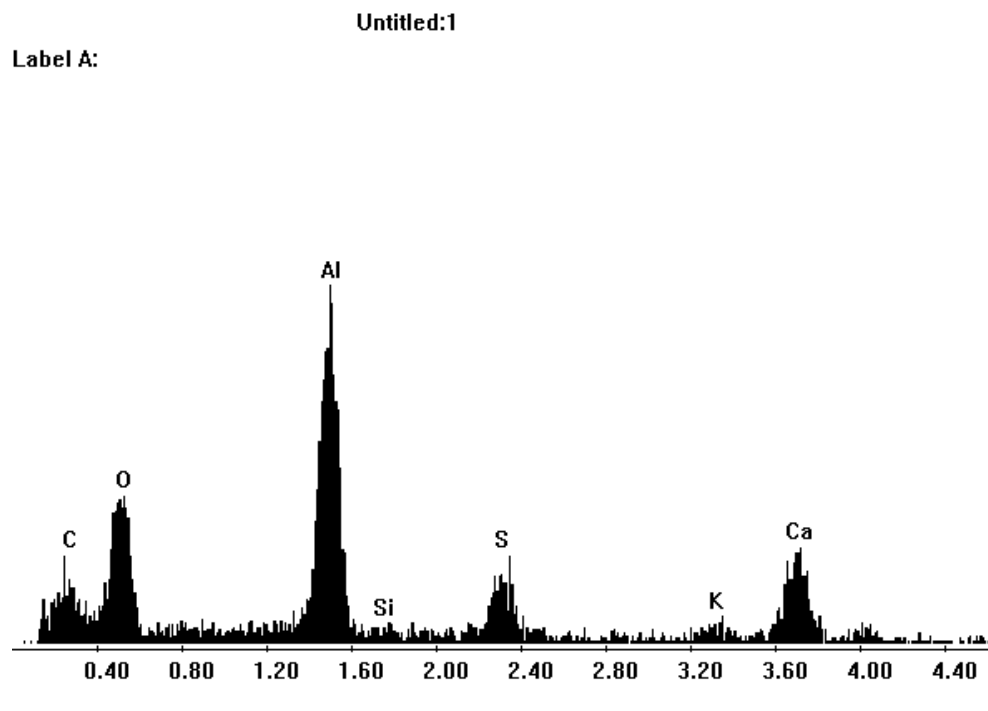


FIG. 4.12 – Observations au MEB

D'après les observations des pâtes, l'ettringite se situe à deux endroits, au contact des grains anhydres de yeelimite et en mélange dans la pâte. Cette nucléation de l'ettringite sur

les grains de clinker et non sur le gypse est observée par Zhang et Glasser [131] dans leur étude sur l'hydratation du CSA pendant les 24 premières heures. L'explication qu'ils ont donnée est que la vitesse de dissolution du gypse est plus rapide que celle des autres phases. De ce fait, les ions sulfates vont passer en solution et migrer jusqu'aux grains d'aluminates où se produira la précipitation d'ettringite.

Au contraire, la gibbsite n'est pas visible au contact des grains anhydres de yeelite. Celle-ci est observée en mélange avec l'ettringite dans la pâte ainsi que seule au contact des cristaux de gypse. On peut se demander si la gibbsite peut être en équilibre avec le gypse. Deux travaux y font référence. Dans le premier, Damidot et Glasser [51] ont étudié les équilibres de phases dans le système $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$ à 25°C. Le diagramme d'équilibre des phases qu'ils ont obtenu est présenté sur la Fig. 4.13.

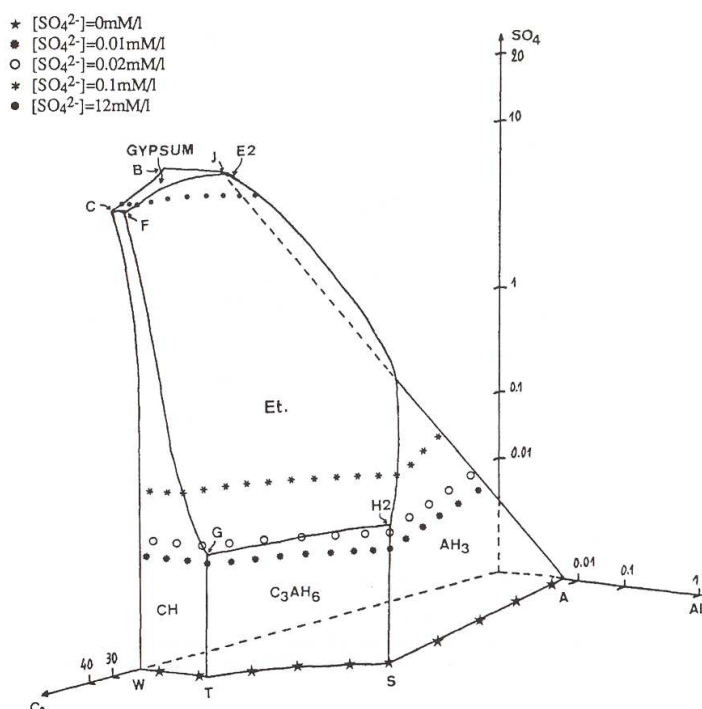


FIG. 4.13 – Représentation en trois dimensions du système $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$ à 25°C réalisée par Damidot et Glasser [51]

Par la suite, Divet [53] a représenté ce diagramme thermodynamique de façon simplifié, Fig. 4.14.

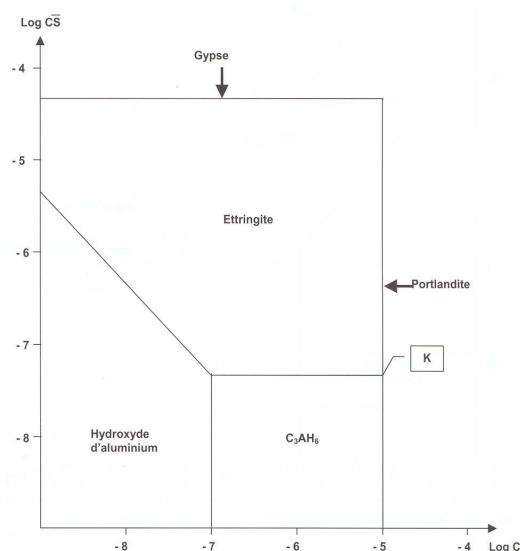


FIG. 4.14 – Diagramme simplifié du système $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$ à $25^\circ C$ réalisé par Divet [53]

D'après ces deux diagrammes d'équilibre de phases du système $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$ à $25^\circ C$, la gibbsite ne peut pas être en équilibre au contact du gypse. Les observations que nous avons réalisées correspondent donc à un état hors équilibre de ce système.

Les observations en microscopie électronique à balayage, comme les analyses réalisées, montrent que les pâtes de rapport $n > 2$ ont une hydratation plus importante que les autres à 1 jour. En effet, ces pâtes présentent moins de yeelimite résiduelle et les pores de ces pâtes sont remplis avec une quantité plus importante d'ettringite, Fig. 4.15.

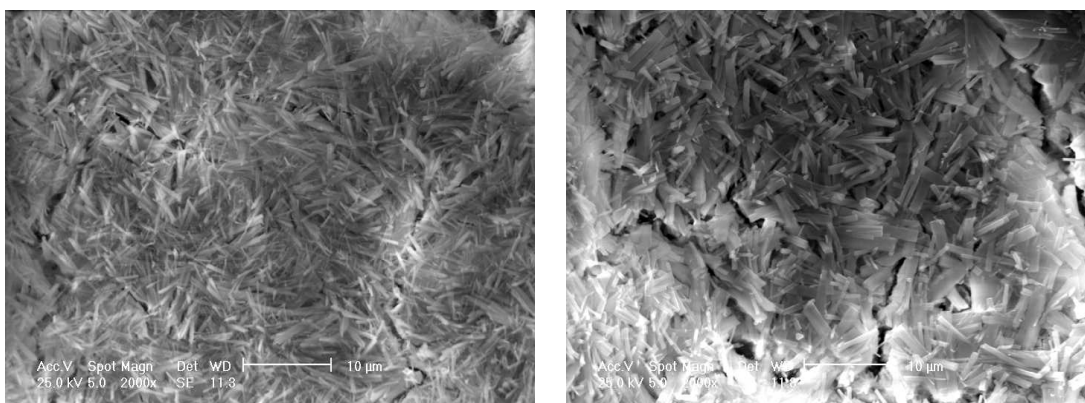


FIG. 4.15 – Remplissage des pores des pâtes P200-60 (à gauche) et P445-60 (à droite) conservées en condition scellée (même grossissement) à l'âge de 1 jour

Les cristaux d'ettringite remplissant les pores de la pâte P445-60 sont plus larges que ceux de la pâte P 200-60. Cette différence de largeur des cristaux montre une hydratation plus avancée de la pâte P445-60. En effet, les cristaux d'ettringite sont dans un premier temps fins. Par la suite, ils se développent atteignant des tailles plus larges pour enfin s'agglomérer les uns aux autres.

Ce remplissage plus important de la porosité des pâtes diminue les “vases d’expansion” de ces matériaux. Ceci peut donc avoir une influence sur le comportement macroscopique des pâtes. L’observation au microscope électronique à balayage des surfaces polies par le détecteur d’électrons rétrodiffusés permet de réaliser de l’analyse d’images. Cette analyse permet de déterminer, la microporosité de la pâte de ciment. Par la suite, on verra que le taux d’hydratation de ces mêmes pâtes peut également être déterminé. Cette technique se base sur une méthode d’essai du LCPC, mlpc 58 [85]. Cette méthode consiste à traiter numériquement 10 photos de surfaces polies obtenues par le détecteur d’électrons rétrodiffusés en grossissement $\times 500$. Cette série de photos permet d’être sûr à 95% que l’erreur sur la mesure n’excédera pas 4%. Ensuite, un logiciel de traitement d’images est utilisé. La porosité étant noire, en seuillant les niveaux de gris, on obtient le pourcentage de la pâte qui lui correspond. Le Tab. 4.4 reprend les valeurs de microporosité des pâtes P200-60 et P445-60 à 4 et 24 heures.

	P200-60	P445-60
4 heures	$4,42 \pm 0,84$	$2,97 \pm 0,45$
24 heures	$2,56 \pm 0,27$	$2,85 \pm 0,60$

TAB. 4.4 – Microporosité (%) déterminée par analyse d’images obtenues au microscope électronique à balayage des pâtes de ciment

Cette étude confirme la porosité plus faible de la pâte P445-60 dans les premières heures.

Bernardo *et al.* [31] ont étudié la porosité des pâtes à base de clinker sulfoalumineux. Ils ont montré que deux distributions de taille de pores étaient visibles. Ainsi, il y a ceux ayant un diamètre proche de $25nm$ et les pores interconnectés dont le diamètre est proche de $200nm$. L’hydratation rapide des matériaux, d’après leur étude, va diminuer l’espace poreux et les hydrates vont remplir les pores. Ces résultats sont donc en accord avec les observations réalisées en microscopie, où l’ettringite remplit plus rapidement les pores pour P445-60. Son étude a été menée sur une pâte en condition scellée, aucune conclusion n’est donc réalisée sur l’influence du milieu de conservation sur la porosité.

4.1.1.4 Confirmation de résultats par résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire utilisée pour caractériser certaines des pâtes de ciment de cette étude est la résonance magnétique nucléaire de l’aluminium ^{27}Al . Elle peut être utilisée pour les matériaux réalisés à partir des CSA étudiés puisque ceux-ci contiennent peu de fer. Ceci permet l’utilisation de cette méthode comme méthode quantitative. Ces essais ont été réalisés en collaboration avec Pierre Florian du laboratoire CEMHTI du CNRS à Orléans.

Quatre pâtes ont été étudiées par résonance magnétique nucléaire à l’âge de 1 jour. Il s’agit de la pâte P151-60 conservée en environnement humide et de la pâte P200-60 conservée dans les mêmes conditions. Deux pâtes P445-60, l’une conservée en condition scellée et l’autre en environnement humide, ont aussi été analysées.

Dans un premier temps, avant d’analyser ces pâtes, les phases pures susceptibles de composer les pâtes de ciment ont été caractérisées par la résonance magnétique nucléaire de l’aluminium ^{27}Al . Les spectres obtenus pour ces phases sont présentés sur la Fig. 4.16.

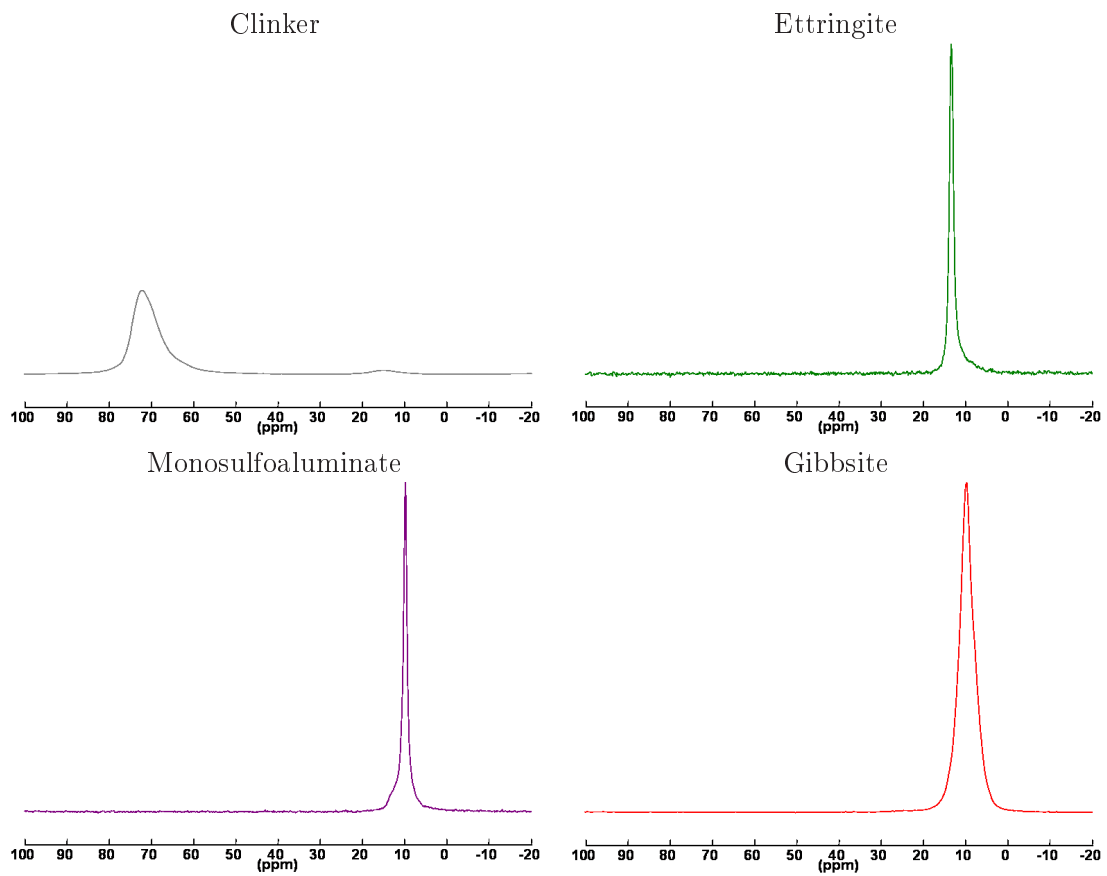


FIG. 4.16 – Spectres des phases pures susceptibles de composer les pâtes de ciment, ainsi que le spectre obtenu pour le clinker CSA2

L'analyse des spectres, voir Fig. 4.17, obtenus sur les quatre pâtes de ciment permet d'identifier les phases présentes à partir de l'analyse des phases pures. De plus, la proportion molaire d'aluminium attribuée à chaque phase par rapport à la quantité totale d'aluminium est déterminée, en déconvoluant les spectres obtenus à partir des spectres de la Fig. 4.16. En effet, l'aire sous le pic est proportionnelle à la quantité d'aluminium présente dans la phase correspondant au pic.

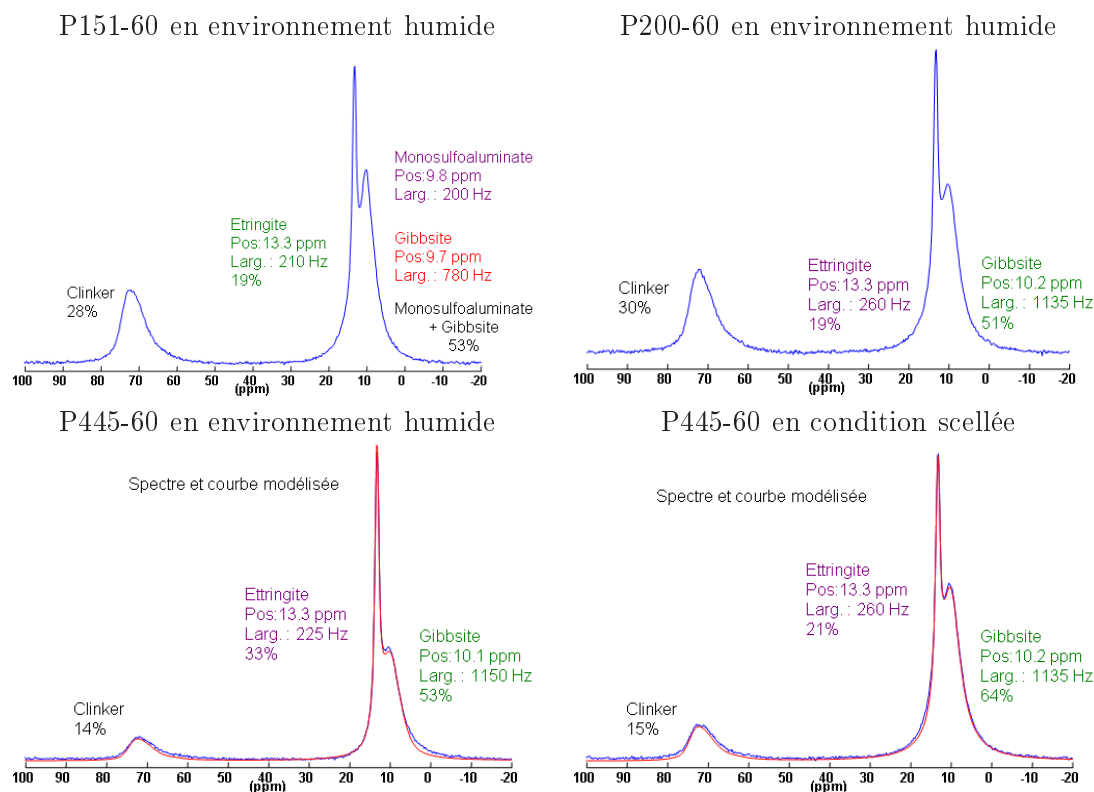


FIG. 4.17 – Spectres des pâtes de ciment P151-60, P200-60 et P445-60 obtenus par résonance magnétique nucléaire de l'aluminium ^{27}Al à 1 jour. Les spectres du haut ne montrent pas de simulation (typiquement en rouge) alors qu'elle est représentée sur les deux spectres du bas.

À partir de ces données et connaissant la proportion massique d'aluminium dans les matériaux, la quantité des différentes phases aluminées a été calculée. Les quantités obtenues sont indiquées dans le Tab. 4.5. Dans le même tableau, les valeurs obtenues par les autres méthodes d'analyse ont été indiquées.

	Yeelite		Ettringite		Gibbsite	
	DRX	RMN	DRX	RMN	ATG	RMN
P151-60 HR élevée	8	11	35	44	21	
P200-60 HR élevée	8	11	39	42	19	14
P445-60 HR élevée	2	4	36	36	16	14
P445-60 condition scellée	3	4	40	57	16	11

TAB. 4.5 – Quantités de phases (en % de la masse de pâte de ciment) à 1 jour obtenues par DRX, RMN de ^{27}Al ou par ATD/ATG avec une montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Les résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire confortent ceux obtenus par diffractométrie des rayons X. Seule la quantité d'ettringite dans la pâte P445-60 conservée en condition scellée présente une différence. Celle-ci reste non expliquée et peut venir d'un problème dans l'échantillonnage.

Les valeurs de gibbsite déterminées à partir des essais d'analyses thermiques ont été calculées à partir des pertes de masse de l'eau liée à la gibbsite et en considérant que

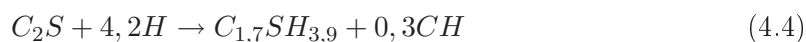
cette quantité d'eau correspondait à 3 molécules d'eau. La surestimation de la quantité de gibbsite, obtenue à partir des pertes d'eau liée déterminées par analyses thermiques et expliquée précédemment, est vérifiée par résonance magnétique nucléaire. Elle confirme donc qu'il n'est pas possible, à partir des diagrammes d'analyses thermiques obtenus avec une vitesse de montée en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de déterminer précisément la quantité de gibbsite.

La résonance magnétique nucléaire permet également de savoir si une phase présente est bien cristallisée. Plus le pic de la phase sera fin, plus la phase sera cristallisée. Pour cela, une comparaison avec les phases pures cristallisées ainsi que le clinker sulfoalumineux utilisé (CSA2), voir Fig. 4.16, est réalisée.

Ainsi, l'ettringite présente dans les pâtes de ciment est bien cristallisée puisque la largeur de son pic se rapproche de celle de l'ettringite pure. Au contraire, la gibbsite est mal cristallisée, la largeur du pic étant plus importante que celle de la gibbsite pure. Les quantités d'ettringite déterminées par diffractométrie des rayons X correspondent donc bien aux quantités d'ettringite présentes dans le matériau, la diffractométrie des rayons X ne permettant de quantifier (par la méthode de Rietveld) que les phases bien cristallisées. Le résultat obtenu pour la gibbsite explique par contre la non-apparition de la gibbsite en diffractométrie des rayons X. Il confirme également les résultats obtenus par analyses thermiques montrant la présence d'un gel d'hydroxyde d'aluminium en mélange avec de la gibbsite cristallisée.

4.1.2 Suivi de la réaction d'hydratation de la bélite

La bélite, deuxième phase du CSA en terme de pourcentage massique, s'hydrate avec l'eau selon l'équation



Les produits formés sont des $C-S-H$ et de la portlandite. Le suivi de cette équation d'hydratation est réalisé au travers du suivi de la quantité de bélite, obtenue par l'utilisation de la diffractométrie des rayons X avec un traitement des données par la méthode de Rietveld. Ces résultats sont représentés sur la Fig. 4.18.

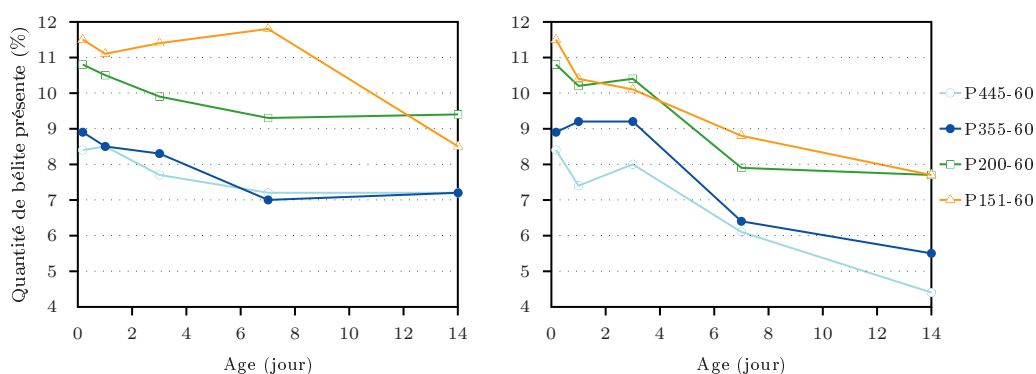


FIG. 4.18 – Évolution de la quantité de bélite dans les pâtes de ciment au cours du temps (en % de la pâte de ciment), lors de conservations en condition scellée (à gauche) et en environnement humide (à droite)

Initialement la quantité de bélite dans ces pâtes de ciment est de 10,0% pour P151-60, 9,4% pour P200-60, 8,1% pour P355-60 et 7,4% pour P445-60, d'après les quantités de

phases déterminées par dissolution sélective (voir paragraphe 2.1.1.2). Les valeurs estimées par diffractométrie des rayons X, suivie du traitement des données par la méthode de Rietveld, sont donc supérieures aux quantités initiales.

À 4 heures, la bélite n'a pas commencé à s'hydrater, sa quantité étant proche de celle initiale. Le début de l'hydratation de cette phase anhydre se situe vers 3 jours, pour stopper à 7 jours lors de la conservation en condition scellée (hormis pour P151-60). En environnement humide, l'hydratation va continuer plus longtemps. Elle va stopper à 7 jours pour P200-60 et continuer jusqu'au minimum à 14 jours pour les autres pâtes de ciment. Nous supposons que cette différence de cinétique d'hydratation pour P355-60 et P445-60 en fonction du milieu de conservation peut s'expliquer par une hydratation prolongée due à l'endommagement de la pâte de ciment. En effet, la fissuration favorise la pénétration de l'eau dans l'éprouvette, lui permettant d'être au contact de la bélite plus facilement.

L'hydratation de la bélite se produit donc plus tardivement que celle de la yeelite. Ainsi, alors qu'à 4 heures plus de 70% de la yeelite est consommée, la consommation de la bélite n'a pas commencé. L'hydratation de cette phase dépend également du mode de conservation. En environnement humide, l'hydratation se poursuit plus tardivement, pour P151-60, P355-60 et P445-60 elle continue à 14 jours. Les quantités de bélite consommées sont également plus importantes dans ce milieu, ce qui peut être attribué à l'apport d'eau par l'environnement.

La bélite s'hydratant à un âge où les matériaux instables ont une expansion importante, elle n'intervient pas dans le mécanisme à l'origine de l'expansion de ces matériaux.

4.1.3 Degré d'hydratation des pâtes de ciment

Le degré d'hydratation des pâtes de ciment peut être déterminé par trois méthodes, la diffractométrie des rayons X avec traitement des données par Rietveld, les observations en microscopie électronique à balayage suivies d'une analyse d'images et la résonance magnétique nucléaire.

Comme on l'a vu précédemment, l'observation au microscope électronique à balayage des surfaces polies permet de faire de l'analyse d'images. Cette analyse permet à partir du traitement de 10 photos de déterminer le taux d'hydratation des pâtes avec une erreur de 5%. Cette technique se base sur une méthode d'essai du LCPC, mlpc 58 [85]. Cette analyse d'images doit permettre de déterminer la surface des grains anhydres : $A_{(t)}$.

Le degré d'hydratation (α) s'exprime de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{\text{Masse de ciment hydraté}}{\text{Masse initiale de ciment}}$$

$$\alpha = \frac{\text{Volume d'hydrates formés}}{\text{Volume d'hydrates à } t_{\infty}}$$

À partir du traitement d'images, le degré d'hydratation est :

$$\alpha = 1 - \frac{A_{(t)}}{A_{(t=0)}}$$

où $A_{(t)}$ est la fraction surfacique des résidus anhydres à l'instant t dans la pâte de ciment déterminée par analyse d'images (en pourcentage) et $A_{(t=0)}$ la fraction volumique initiale des grains anhydres (en pourcentage).

La fraction $A_{(t=0)}$ est calculée à partir des paramètres de formulation de la pâte de ciment (rapport e/l) et en négligeant le phénomène de contraction Le Chatelier. Les valeurs de $A_{(t=0)}$ peuvent être obtenues à partir de l'expression suivante :

$$A_{(t=0)} = \frac{1}{1 + \rho_{\text{ciment}} * e/l}$$

où ρ_{ciment} est en g/cm^3 .

Ces examens en microscopie électronique à balayage sont réalisés à 4 heures, 1 jour, 3 jours et 14 jours. Les degrés d'hydratation de P200-60 et P445-60 obtenus par cette méthode sont présentés sur la Fig. 4.19.

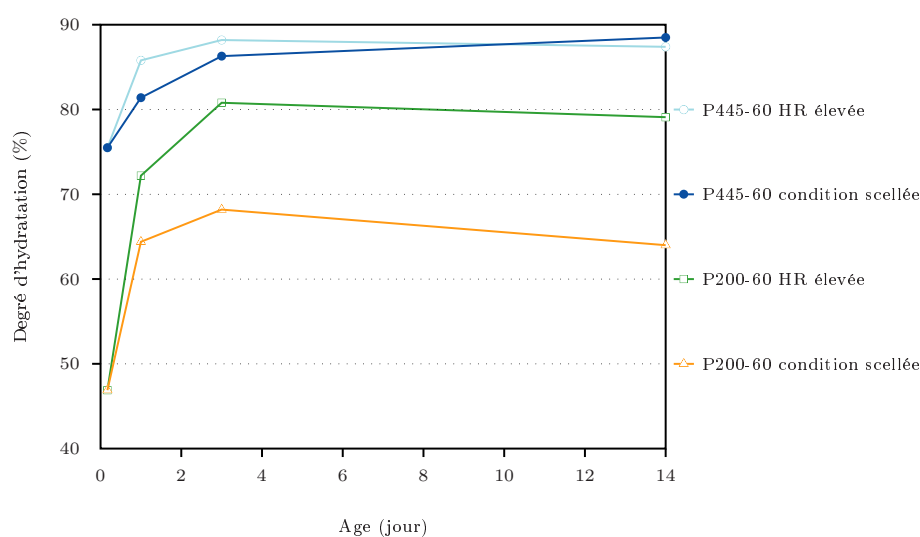


FIG. 4.19 – Degré d'avancement de l'hydratation des pâtes de ciment d'après la méthode d'analyse d'images

Dès 4 heures, les degrés d'hydratation atteints par les pâtes de ciment sont élevés, avec une différence importante selon le rapport n . En effet, à 4 heures, 47% de la pâte P200-60 est hydraté alors qu'à cet âge, 76% de la pâte P445-60 est hydraté. Cette différence d'hydratation, comme expliquée précédemment, peut être due à une disponibilité plus importante du gypse pour la pâte P445-60. Ceci permet un contact plus important du gypse et de la yeelimite, favorisant l'hydratation de la yeelimite. Cette hydratation plus importante, plus rapidement, est à l'origine du remplissage plus important des pores dans la pâte P445-60 à 4 heures.

Les pâtes de ciment continuent de s'hydrater jusqu'à 1 jour pour la pâte P200-60 conservée en conditions endogènes et jusqu'à 3 jours pour les autres pâtes. Ceci est en accord avec les analyses réalisées et dont les résultats ont été présentés précédemment. À la fin de l'hydratation, la pâte P200-60 est hydratée lors de sa conservation en condition scellée, à 69%. Lors de sa conservation en environnement humide, son hydratation est de 80%. Pour la pâte P445-60, elle atteint une hydratation du même ordre de grandeur, d'environ 88%, quel que soit le milieu de conservation.

À partir de la répartition de l'aluminium dans les différentes phases, déterminée par résonance magnétique nucléaire, le degré d'hydratation des pâtes de ciment a été étudié.

Pour cela le clinker sulfoalumineux (CSA2) utilisé dans cette étude a été analysé. D'après la résonance magnétique nucléaire, celui-ci contient 62% de yeelimite. Le pourcentage de yeelimite dans chaque pâte de ciment étant déterminé par la résonance magnétique nucléaire, résultats présentés précédemment dans ce chapitre, le degré d'avancement de l'hydratation de cette phase a été quantifié. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tab. 4.6. L'avancement du degré d'hydratation de la yeelimite obtenu par diffractométrie des rayons X avec le traitement des données par la méthode de Rietveld et dont les résultats sont présentés précédemment sont également indiqués dans le Tab. 4.6. Les valeurs déterminées par l'analyse d'images obtenues en microscopie électronique à balayage sont également reprises dans ce tableau.

	DRX	MEB	RMN
P151-60 HR élevée	75		71
P200-60 HR élevée	74	72	69
P445-60 HR élevée	90	86	84
P445-60 condition endogène	89	81	85

TAB. 4.6 – Degré d'hydratation (%) des pâtes de ciment à 1 jour en fonction des méthodes utilisées

Les degrés d'hydratation déterminés par diffractométrie des rayons X et par résonance magnétique nucléaire se basent uniquement sur l'hydratation de la yeelimite. Au contraire, le degré d'hydratation déterminé par l'analyse d'images obtenues en microscopie électronique à balayage correspond à l'hydratation de l'ensemble des phases. Ces degrés d'hydratation sont cependant comparables car comme l'a montré l'analyse des pâtes par diffractométrie des rayons X avec un traitement des données par Rietveld, à 1 jour, échéance à laquelle les valeurs de degrés d'hydratation sont comparées dans le Tab. 4.6, la bélite n'a pas ou peu commencé à s'hydrater. Ne pas prendre en compte la bélite (par DRX et RMN) dans le degré d'hydratation entraîne donc une erreur négligeable sur la valeur de ce degré. Cette erreur est plus faible que l'écart-type dû à la précision de ces méthodes.

Ces résultats sur le degré d'hydratation concordent avec les analyses montrant que l'hydratation de la yeelimite ne dépend pas du milieu de conservation pour P445-60. En effet pour cette pâte, les écarts entre le degré d'hydratation de la pâte conservée en condition scellée et celui de la pâte conservée en environnement humide sont faibles, de l'ordre de 1 à 5%.

La comparaison des différentes méthodes de détermination du degré d'hydratation montre des résultats proches, avec des écarts maximum de l'ordre de 5% donc compris dans la précision des méthodes. Cependant, pour la pâte P445-60 conservée en condition scellée, un écart plus important est observé entre la détermination du degré d'hydratation par diffractométrie des rayons X et celle par microscopie électronique à balayage. Néanmoins, la valeur obtenue par résonance magnétique nucléaire étant comprise entre les deux autres, cette différence reste acceptable.

Cette étude sur les degrés d'hydratation confirme donc les cinétiques d'hydratation des pâtes P200-60 et P445-60.

4.1.4 Détermination de la saturation en eau des pâtes au moment de la fissuration

Le processus d'imbibition d'eau des pâtes de ciment peut être déterminé en utilisant la méthode de gammadensimétrie décrite dans le paragraphe 2.3.5. Cet essai a été réalisé en

collaboration avec Sabine Care à l'UR Navier.

Par cette méthode, la proportion de la pâte qui est remplie d'eau d'imbibition peut être déterminée, en utilisant une pâte de ciment non imbibée comme référence. En effet, l'eau a un fort coefficient d'absorption des rayons gamma [125] qui permet de détecter de faibles écarts de teneur en eau dans la pâte de ciment. D'après la quantité de photons (provenant du rayonnement gamma) incidents et de photons reçus, la densité du matériau est donc déterminée.

Trois éprouvettes de pâtes de ciment de dimension $4 \times 4 \times 16\text{cm}^3$ ont été caractérisées par gammadensimétrie : une correspondant à P200-60 et deux correspondant à P445-60. Le coefficient d'absorption a été évalué pour les deux échantillons à partir de leur formulation. Il est supposé constant lorsque la teneur en eau augmente dans l'échantillon. Les variations d'épaisseur dues au gonflement sont négligées ($x = 4\text{cm}$). Après leur démoulage à 4 heures, les pâtes de ciment sont immergées. Une éprouvette supplémentaire de la pâte P445-60 est également étudiée. Celle-ci a uniquement une de ses faces $4 \times 4\text{cm}^2$ immergée, les autres faces étant recouvertes d'aluminium pour éviter tout échange hydrique avec l'extérieur. L'objectif de l'essai sur cette éprouvette supplémentaire est de s'affranchir des effets de bords et ainsi de déterminer sur quelle distance l'eau pénètre dans l'échantillon à une échéance donnée.

Le principe des essais de gammadensimétrie sur ces pâtes de ciment est représenté par le schéma de la Fig. 2.16. L'essai est réalisé sur la moitié de l'éprouvette. Nous supposons lors de l'imbibition multidirectionnelle, que l'autre moitié de l'éprouvette a le même comportement. Après leur démoulage à 4 heures et avant leur immersion, ces pâtes de ciment sont caractérisées par gammadensimétrie. Ainsi, la densité de chaque pâte est déterminée pour un état non imbibé. Par la suite, l'évolution de la densité est regardée à 28 heures et à 2 jours.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Fig. 4.20.

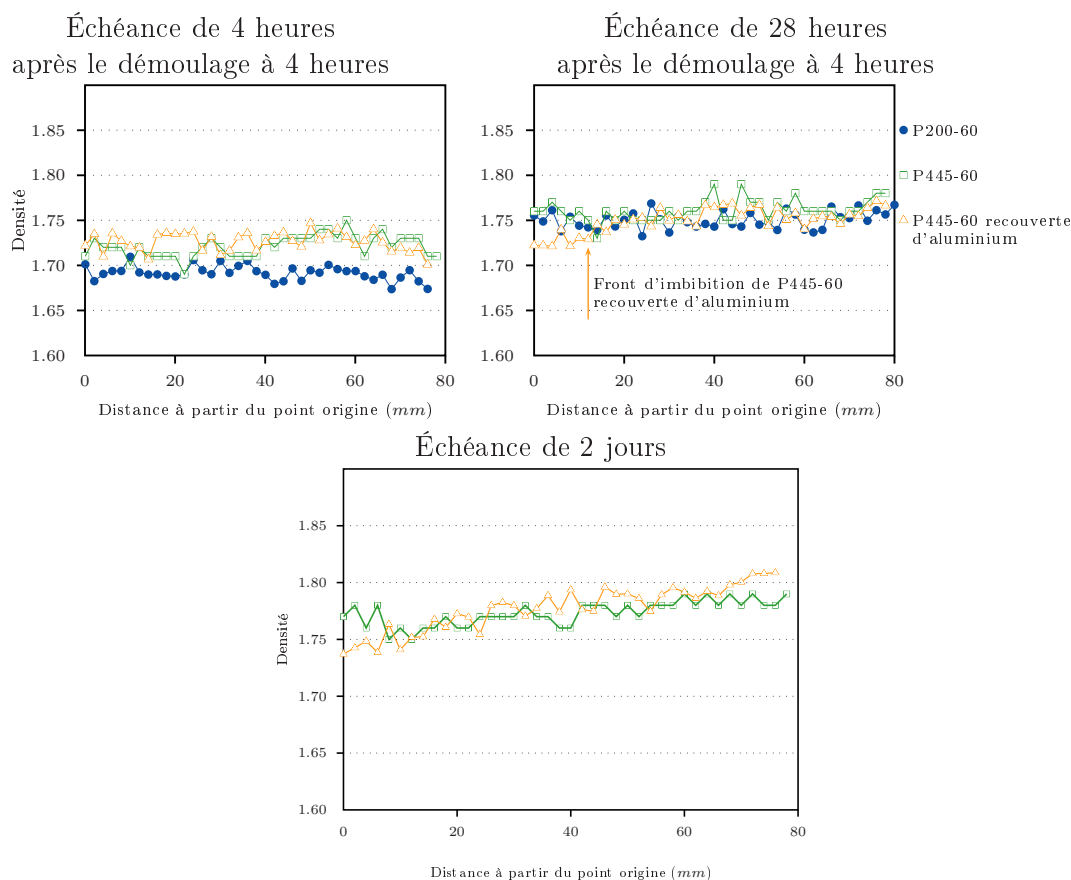


FIG. 4.20 – Densité entre le haut de l'éprouvette et le milieu de celle-ci pour les différentes pâtes de ciment aux différentes échéances de mesure

Les densités mesurées par gammadensimétrie sont cohérentes avec celles que l'on peut calculer à partir des formulations des matériaux (1,69 pour P200-60 et 1,72 pour P445-60 avant imbibition). Pendant les 24 premières heures d'imbibition (après leur démoulage à 4 heures), la densité des pâtes de ciment change, indiquant que celles-ci se sont remplies d'eau. L'essai réalisé sur l'éprouvette P445-60 qui est entourée de papier aluminium (essai dit 1D) montre qu'en 24 heures l'eau a pénétré sur une distance de l'ordre de 7cm. La densité obtenue sur l'éprouvette de même formulation mais pour laquelle le processus d'imbibition est multidirectionnelle (3D) est la même. L'échantillon P445-60 pour lequel le processus d'imbibition a lieu sur toutes les faces est donc saturé d'eau à cœur à la même échéance. Les valeurs de densité mesurées sont cohérentes avec celles calculées à partir des formulations et de la prise d'eau (1,76). Il est supposé que pour l'échantillon P200-60, la pâte est aussi saturée à cœur à 28heures (essai dit 1D non réalisé) ; en effet la densité mesurée par gammadensimétrie est cohérente avec celle calculée à partir de la formulation et de la prise d'eau (1,75).

Par la suite, à des échéances ultérieures (2 jours), la densité de la pâte P445-60 continue à augmenter en lien avec une prise de masse importante. Dans ce cas, les fissures vont se remplir d'eau, augmentant la teneur en eau de la pâte. Pour l'échantillon P200-60, la prise d'eau est faible en cohérence avec le fait que le matériau ne fissure pas.

Cette étude des pâtes de ciment par gammadensimétrie permet de conclure que lorsque la fissuration intervient dans le matériau, celui-ci est entièrement saturé en eau. De ce fait,

la fissuration n'est pas due à une différence de pénétration de l'eau entre la surface et le cœur de l'éprouvette. Il n'y a donc pas de phénomène de traction - compression entre la surface et le cœur de la pâte de ciment.

4.1.5 Conclusion et proposition de mécanisme de gonflement

L'étude de l'hydratation des pâtes de ciment a permis de déterminer les cinétiques d'hydratation des différentes phases anhydres. Ainsi, la yeelimite va s'hydrater plus rapidement que la bélite. La majeure partie de la yeelimite est hydratée dans les premières 24 heures alors que la consommation de la bélite commence plus tardivement. Kasselouri *et al.* [82] dans leur étude sur un ciment sulfoalumineux non expansif ont constaté le même phénomène. Ainsi selon eux, l'hydratation de la yeelimite est terminée à 2 jours tandis que l'hydratation de la bélite commence à 7 jours. L'hydratation de cette dernière est faible, ce qu'ils ont attribué à sa forme microcristalline. Leur étude a été menée sur une pâte dont le rapport e/l est de 0,44 et avec un rapport n de 4,4. Malgré ce rapport n élevé, la pâte qu'ils ont étudiée a présenté une très faible expansion, $150\mu m/m$ à 90 jours. Cette expansion étant en partie attribuée selon eux à la formation différée d'ettringite, provenant de la réaction entre la portlandite et la gibbsite en présence d'anhydrite. Bernardo *et al.* [31] dans leur étude de la porosité des pâtes fabriquées à partir de CSA ont aussi observé pour leur pâte avec $n=1,57$ et $e/l=0,50$, une hydratation maximale de la yeelimite à 1 jour. Dans l'étude de Zhang et Glasser [131] cette hydratation est encore plus rapide puisqu'elle se termine à 8 heures comme la formation d'ettringite. Donc, malgré des différences selon les auteurs sur l'âge exact où la yeelimite finit de s'hydrater et où la bélite commence à s'hydrater, les tendances restent les mêmes. En effet, l'hydratation de la yeelimite est très rapide, durant les premières heures, alors que l'hydratation de la bélite se produit à un âge plus avancé, après plusieurs jours.

De plus, l'influence de la formulation des pâtes de ciment, avec les différents rapport n , sur l'hydratation a été mise en évidence. Plus le rapport n est important plus l'hydratation va se dérouler sur une période longue. Cependant à terme, les taux d'avancement des réactions d'hydratation sont plus importants pour les pâtes avec un rapport n élevé. En effet, ces matériaux présentent dès 4 heures une hydratation de la yeelimite très avancée (supérieure à 75%).

Le troisième point mis en évidence par cette étude concerne le milieu de conservation. Celui-ci n'influe pas sur l'hydratation de la yeelimite. Cependant, il influe sur l'hydratation de la bélite, la présence d'humidité augmentant l'hydratation de celle-ci.

À partir des résultats obtenus sur l'hydratation des pâtes de ciment, nous donnons une piste possible pour le mécanisme d'hydratation pouvant être à l'origine de l'expansion de certaines pâtes de ciment (P355-60 et P445-60 conservées en environnement humide).

L'origine de ce phénomène d'instabilité observé par plusieurs auteurs dont Glasser et Zhang [68] et Beretka *et al.* [30] ne fait pas l'objet d'un consensus. Dans la plupart des études de la littérature, comme celle menée par Glasser et Zhang [68] ce phénomène est uniquement cité, sans que des hypothèses soient émises sur les causes de l'expansion. D'autres auteurs comme Ogawa et Roy [103] ont émis des hypothèses s'appuyant sur la croissance des hydrates et leurs morphologies.

D'après les résultats obtenus, l'hydratation des pâtes de ciment de rapport $n > 2$ est plus importante à 4 heures. De ce fait, la porosité de ces pâtes va être remplie par une plus grande quantité d'ettringite, ce qui fait décroître la porosité (résultats au microscope électronique à balayage). Ce remplissage plus important va tendre à diminuer l'effet "vases

d'expansion" disponibles dans la pâte de ciment. Par la suite, les pâtes de ciment sont introduites en environnement humide ou conservées en condition scellée. Dans le cas où l'environnement est fortement humide, le réseau poreux va se remplir d'eau tandis que dans le cas où le matériau n'est pas soumis à l'apport d'humidité de l'extérieur, le réseau poreux est uniquement rempli d'eau résiduelle. Ce remplissage rapide du réseau poreux par l'eau a été mis en évidence dans l'étude sur la saturation en eau des pâtes de ciment. À ces échéances (après 4 heures), le matériau est déjà durci. Néanmoins, son hydratation continue avec une formation d'ettringite et de gibbsite sur une période plus longue pour les pâtes de rapport $n > 2$. Les quantités d'hydrates formées étant les mêmes pour les deux milieux de conservation, nous pouvons conclure que le gonflement n'est pas dû à une différence de la quantité d'hydrates formés. Le phénomène observé est donc d'origine mécanique. La poursuite de l'hydratation peut être à l'origine de contraintes dans le matériau. En effet, la croissance de l'ettringite et de la gibbsite (sous ces deux formes) va se faire dans des matériaux durcis dont l'effet "vases d'expansion" est faible. De plus, la différence de remplissage de la porosité selon le milieu de conservation peut influencer sur la croissance des hydrates. La comparaison des évolutions de l'ettringite et de la gibbsite au cours du temps semble néanmoins mettre en avant que l'hydrate favorisant le plus l'expansion est la gibbsite. En effet, cet hydrate cristallisé est entouré de gel d'hydroxyde d'aluminium. La pression de cristallisation associée à la croissance des cristaux peut donc être amplifiée par la pression osmotique engendrée par la croissance du gel au contact de l'eau.

Dans certaines études, la présence d' AH_3 est spécifiée et quelques indications sur son état sont données. La plupart des études indiquent que l' AH_3 est amorphe ou ressemblant à un gel [114]. L'état de l' AH_3 peut changer d'amorphe à cristallisé (gibbsite) en fonction de deux paramètres. Le premier correspond aux conditions de température, Taylor [122] indique qu'en dessous de 40°C l' AH_3 est amorphe puis à 60°C sous la forme de gibbsite. Le deuxième paramètre est la cure, selon Zhou [135], l'hydroxyde d'aluminium formé est amorphe dans la plupart des cas, mais cristallise en gibbsite après une cure longue et/ou à température élevée. Zhang [131] qui a étudié l'hydratation du ciment sulfoalumineux dans les 24 premières heures donne plus de détails sur l'apparition de l' AH_3 . Après 3h d'hydratation, des traces d' AH_3 sont observées. Cet hydrate d'aluminium amorphe, trouvé dans les cures à 25°C est remplacé après 12 à 24h par la gibbsite. La littérature présente seulement la description et les conditions d'apparition de la gibbsite, son rôle n'est pas clarifié. Cependant comme dans la littérature, nous avons vu lors de l'étude de l'hydratation des pâtes de ciment que l' AH_3 dans notre matériau était sous deux formes, du gel d'hydroxyde d'aluminium et de la gibbsite cristallisée. La corrélation que nous avons obtenue entre la gibbsite et l'expansion ne peut donc pas être confirmée ou réfutée par la littérature.

Des études supplémentaires comme la détermination de la porosité de ces matériaux sont nécessaires pour compléter cette piste sur le gonflement des matériaux sulfoalumineux.

4.2 Confirmation des mécanismes d'hydratation à l'origine de l'expansion

Les hypothèses émises sur les mécanismes d'hydratation à l'origine de l'expansion des pâtes de ciment ont été vérifiées en étudiant l'hydratation de mortiers. En effet, les résultats obtenus sur mortiers et présentés dans le paragraphe 3.3 ont permis de classer les mortiers en différentes catégories de comportement. Ces catégories ainsi que leurs propriétés sont rappelées.

La première catégorie correspond aux mortiers de rapport $n < 2$. L'hydrate principal de

ces mortiers correspond au monosulfoaluminate. Progressivement avec l'augmentation du rapport n un mélange de monosulfoaluminate et d'ettringite apparaît [68]. La proportion de l'ettringite dans ce mélange va augmenter avec le rapport n jusqu'à obtenir uniquement de l'ettringite pour un rapport $n=2$. La présence de monosulfoaluminate, qui est un hydrate métastable à 20°C dans le système étudié [51] conduit à l'expansion du matériau lors de sa conservation dans l'eau [16]. En effet, l'ettringite étant thermodynamiquement plus stable que le monosulfoaluminate, ce dernier va tendre à se décomposer pour alimenter la formation d'ettringite. Cette réaction est très lente et conduit donc à des expansions sur des intervalles de temps longs [67]. L'explication du phénomène d'expansion de ces mortiers faisant l'objet d'un consensus dans la littérature et ayant en partie été vérifiée lors de l'étude sur l'hydratation des pâtes de ciment (présence probable d'une quantité faible de monosulfoaluminate dans la pâte P151-60), cette catégorie n'a pas été étudiée dans la présente étude.

La deuxième catégorie de mortiers correspond aux mortiers dont la valeur du rapport n est comprise entre 2,00 et 2,80. Ces mortiers ne présentent pas d'expansion lors de leur conservation dans l'eau. Ils correspondent aux mortiers que nous avons nommés "stables".

La troisième catégorie de mortiers, dont le rapport $n \geq 3,66$ correspond à des mortiers présentant une forte expansion pouvant conduire à de la fissuration lorsqu'ils sont immergés ou conservés en environnement humide. Cette catégorie correspond aux mortiers nommés "instables".

La confirmation du mécanisme d'hydratation à l'origine de l'expansion a été réalisée sur des mortiers formulés avec le CSA1 et avec un rapport e/l de 0,60. Deux périodes de l'hydratation ont ainsi été étudiées, au jeune âge entre 1 et 14 jours et après une maturité plus avancée, entre 230 et 258 jours.

L'hydratation de deux mortiers au jeune âge a été comparée. Le premier mortier a été formulé avec un rapport $n=2$, il est considéré stable. Le second mortier formulé avec un rapport $n=4,45$ est considéré comme instable puisqu'il a présenté une expansion importante lors de son immersion, expansion pratiquement stabilisée après 14 jours, à $2550 \mu\text{m}/\text{m}$, Fig. 4.21.

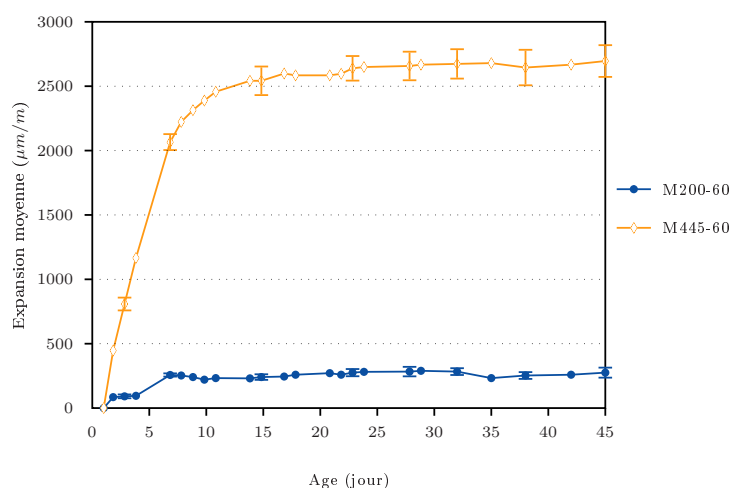


FIG. 4.21 – Évolution de l'expansion des mortiers M200-60 et M445-60 immergés, au cours du temps

Les changements dimensionnels de ces mortiers étant limités aux premiers jours suivant le gâchage, l'hydratation des mortiers immergés a été suivie pendant les 14 premiers jours.

Cette durée, identique à celle étudiée pour l'hydratation des pâtes de ciment, permet de vérifier les hypothèses sur le gonflement émises à l'issue de l'étude sur l'hydratation des pâtes sulfoalumineuses en fonction du rapport n .

Par la suite, les résultats de l'étude sur l'hydratation de ces mortiers à un stade de l'hydratation plus avancé sont présentés. Dans cette étude, trois mortiers sont suivis, M200-60, M366-60 et M445-60. Ces mortiers sont dans un premier temps, pendant 230 jours, conservés en condition scellée et par la suite immergés dans l'eau, voir Fig. 4.22.

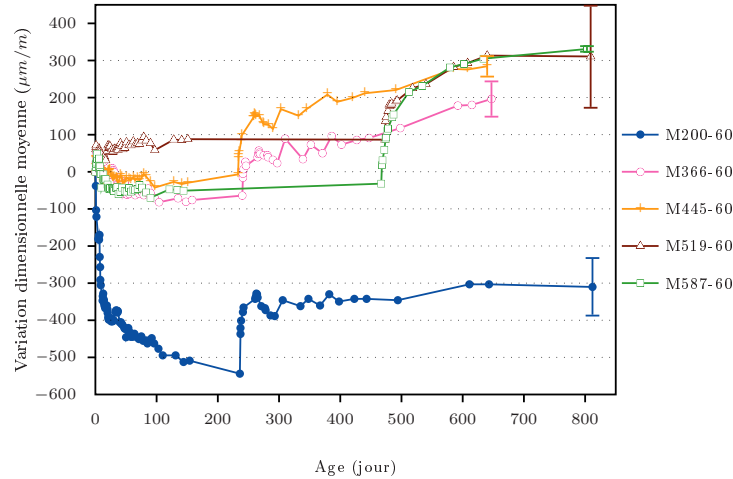


FIG. 4.22 – Variation dimensionnelle des mortiers M200-60, M366-60 et M445-60 conservés pendant 230 jours en condition scellée puis immergés

Comme le montre les résultats présentés dans le paragraphe 3.3.3, lors de cette immersion tardive les mortiers sont stables du point de vue dimensionnel. L'étude de leur hydratation lors de l'immersion doit donc confirmer les mécanismes d'expansion déterminés sur les pâtes de ciment.

Les techniques utilisées pour caractériser l'hydratation de ces matériaux sont la microscopie électronique à balayage, les analyses thermiques, la diffractométrie des rayons X, la résonance magnétique nucléaire et la détermination de la porosité accessible à l'eau. Toutes ces méthodes sont décrites dans le paragraphe 2.3.

4.2.1 Au jeune âge

Comme les résultats sur pâtes de ciment l'ont montré, deux conditions semblent favoriser l'expansion.

La première est due à l'hydratation rapide des formules de rapport $n > 2$, entraînant le remplissage plus important des pores par l'ettringite et donc la diminution de l'effet "vases d'expansion".

La deuxième condition est la poursuite de l'hydratation de la yeelinite, à un âge où le matériau est durci. La pression de cristallisation, ainsi que la pression osmotique engendrées par la formation des hydrates peuvent alors être à l'origine de contraintes qui entraînent l'expansion du matériau.

Pour vérifier ces hypothèses, l'étude sur l'hydratation au jeune âge des mortiers est réalisée. Les deux hypothèses sont vérifiées l'une après l'autre.

4.2.1.1 Mécanisme lié à la cinétique de l'hydratation

Les mortiers M200-60 et M445-60 ont été observés par microscopie électronique à balayage. Pour chaque mortier, des fractures et des surfaces polies ont été observées pour permettre de suivre l'évolution du faciès des hydrates ainsi que l'avancement de l'hydratation. D'après ces observations, pour le mortier M445-60, une grande quantité d'ettringite est formée durant le premier jour d'hydratation, tandis que pour M200-60, l'ettringite se forme plus progressivement pendant les premiers jours. Ainsi, à 3 jours le mortier M445-60 présente de l'ettringite dont la croissance est plus avancée. Ceci est déterminé d'après la morphologie des cristaux d'ettringite qui sont plus larges et plus compacts pour M445-60 que pour M200-60, Fig. 4.23.

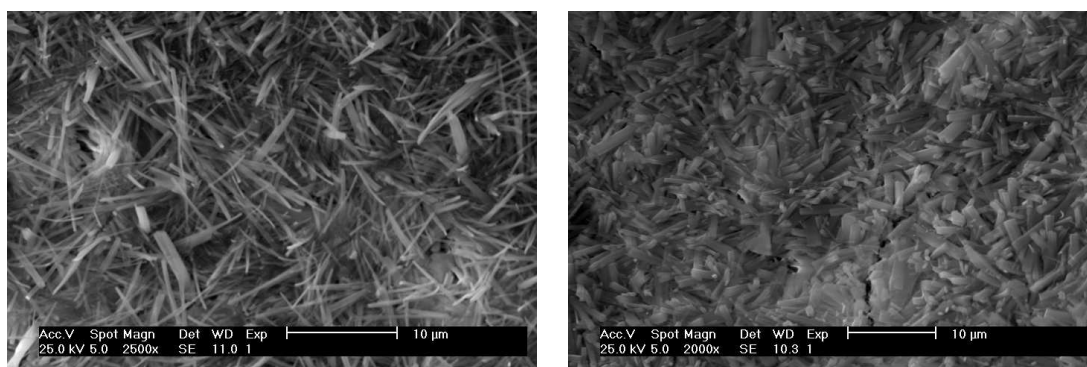


FIG. 4.23 – Vacuoles à 3 jours remplies d'ettringite, à gauche pour M200-60 et à droite pour M445-60

Les observations en microscopie permettent également de visualiser le gypse. Cet hydrate apparaît sous forme d'inclusions dans la pâte. Dans le cas de M200-60, il n'est pas observé (voir Fig. 4.24) alors que M445-60 présente beaucoup d'inclusions (voir Fig. 4.24). Ceci est en accord avec la formulation de ces mortiers.

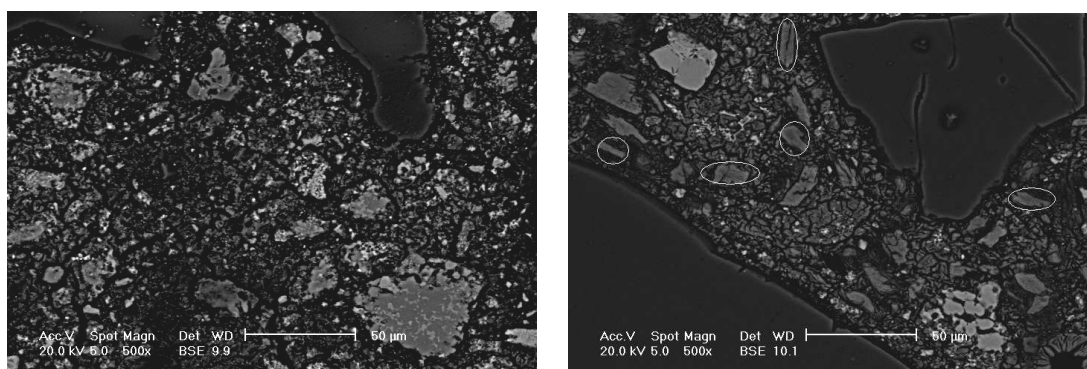


FIG. 4.24 – Mortiers à 14 jours, à gauche pour M200-60 et à droite pour M445-60 avec des inclusions de gypse entourées

Cette différence confirme la consommation du gypse prévue par la réaction d'hydratation de la yeelimite. En effet d'après la composition du mortier M200-60, étant donné que $n=2$, lors de l'hydratation de la yeelimite tout le gypse présent va être consommé. Au contraire pour M445-60, étant donné que $n=4,45$, le gypse présent dans le matériau va être

en quantité plus importante que la quantité nécessaire à l'hydratation totale de la yeelimite. Le gypse qui n'intervient pas dans l'hydratation de la yeelimite va donc rester dans le matériau et être considéré inerte vis-à-vis d'éventuelles autres réactions d'hydratation [81]. Cette disponibilité plus importante du gypse dans le mortier M445-60 favorise l'hydratation de la yeelimite de ce mortier, expliquant la précipitation plus rapide de l'ettringite.

Une corrélation entre cette cinétique d'hydratation et l'expansion de ce mortier est donc envisageable. En effet, cette hydratation importante conduit à un remplissage des pores par l'ettringite. Cet effet est combiné à la vitesse de durcissement. Cette matrice compacte va ralentir l'hydratation qui va se poursuivre dans un matériau durci. La poursuite de l'hydratation peut donc entraîner l'apparition de contraintes dans le mortier du fait de la non-disponibilité des "vases d'expansion".

La théorie avancée par Ogawa et Roy [103] concernant l'expansion attribuable à l'ettringite est différente. Elle repose sur l'orientation de l'ettringite. En effet, la première étape causant l'expansion est selon eux le passage d'une orientation irrégulière dans les premiers temps à radiale autour de la yeelimite par la suite. Nos observations ne sont pas en accord avec celles de ces auteurs. Dans le mortier présentant de l'expansion, l'ettringite n'est pas arrangée radialement autour de la yeelimite. Cette explication ne peut donc pas être appliquée à notre cas.

Cette étude sur mortiers est en accord avec l'hypothèse émise sur les pâtes de ciment concernant le remplissage plus important des pores des matériaux formulés avec un rapport $n > 2$. Cependant les contraintes résultantes de ce remplissage restent des suppositions.

4.2.1.2 Mécanisme d'origine chimique

Les analyses thermiques des mortiers à base de CSA et de gypse présentent quatre pics endothermiques. Un des diagrammes d'analyses thermiques, celui du mortier M200-60 à 1 jour, est indiqué comme exemple sur la Fig. 4.25.

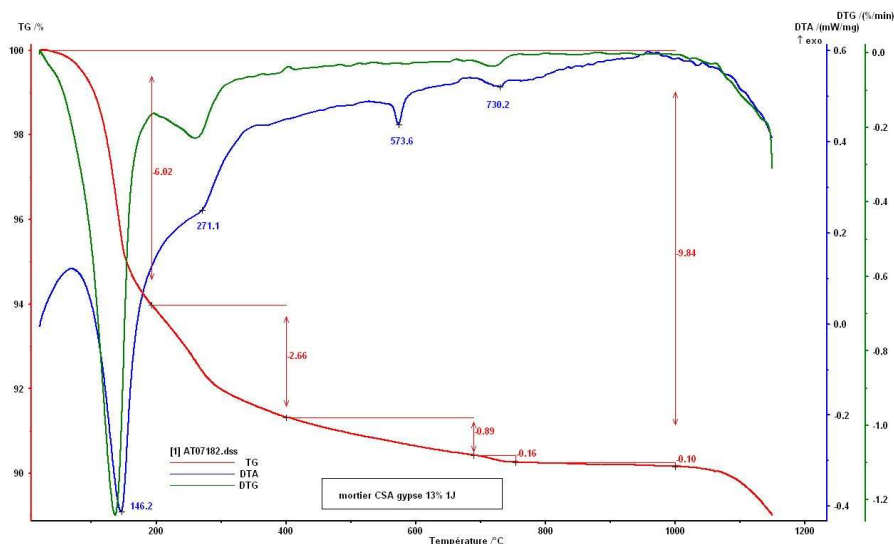


FIG. 4.25 – Diagramme d'analyses thermiques du mortier M200-60 à 1 jour

Le premier pic visible sur le diagramme, vers 150°C, correspond à la perte d'eau liée de plusieurs hydrates, l'ettringite, le gypse, les *C-S-H* et éventuellement pour certains mortiers

le monosulfoaluminate. Dans le cas des mortiers M200-60 et M445-60, le monosulfoaluminate n'est pas présent. Le deuxième pic, vers 270°C, correspond à la perte d'eau liée de la gibbsite. Le troisième pic, vers 570°C, correspond à la transformation du quartz. Le quatrième pic, vers 730°C, correspond à la calcite de carbonatation.

Les pertes d'eau liées à la gibbsite correspondent donc à un pic isolé, le domaine de température de la perte de masse de cette eau étant connu [31]. L'évolution de ces quantités est représentée sur la Fig. 4.26.

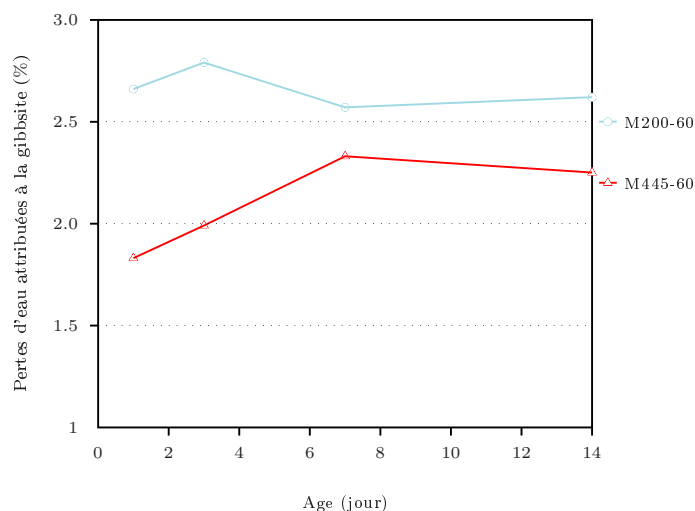


FIG. 4.26 – Pertes de l'eau liée de la gibbsite dans les mortiers rapportée à la masse de l'échantillon

Comme expliqué lors de l'étude de l'hydratation des pâtes de ciment, les pertes d'eau attribuées à la gibbsite sont surestimées. En effet, le pic de cette perte de masse se superpose légèrement au pic de la perte d'eau de l'ettringite et du gypse. Cependant, nous avons considéré que l'évolution de ces pertes est comparable.

Les pertes de masse associées à la gibbsite étant plus importantes pour le mortier M200-60 que pour le mortier M445-60, il contient une quantité plus importante de gibbsite. Ceci est en adéquation avec les réactions d'hydratation de la yeelite. En effet, le mortier M200-60 contenant une quantité de clinker plus importante que le mortier M445-60, il contient une quantité de yeelite, susceptible de s'hydrater, plus importante, conduisant à une précipitation plus importante de la gibbsite. Entre 1 et 14 jours, les pertes de masse associées à cet hydrate sont stables, indiquant que la quantité de gibbsite de ce mortier reste constante.

Le mortier M445-60 présente une cinétique de précipitation de la gibbsite plus lente. En effet, la perte d'eau de la gibbsite augmente entre 1 et 7 jours de 1,83% à 2,33%. Cette augmentation importante de la quantité de gibbsite alors que le matériau a durci semble être corrélée à l'expansion.

Les résultats obtenus sur pâtes de ciment sont confirmés par cette étude, à savoir que la gibbsite continue de se former alors que le matériau est durci.

4.2.1.3 Conclusion

Cette étude sur mortiers a permis de confirmer les hypothèses établies lors de l'étude sur l'hydratation des pâtes de ciment. Ainsi, dès les premiers instants, l'hydratation du mortier

de rapport $n=4,45$ est plus importante que celle du mortier de rapport $n=2$. La porosité du mortier M445-60 est donc remplie par une quantité plus importante d'ettringite, ce qui peut diminuer le rôle favorable de la porosité sur l'expansion. Par la suite l'immersion de ces mortiers va entraîner un remplissage du réseau poreux par l'eau. Lorsque l'hydratation va se poursuivre alors que le matériau est durci, étant donné que les pores sont en grande partie remplis d'ettringite et que le réseau poreux est rempli d'eau, des pressions pourraient apparaître dans le matériau entraînant son expansion. Ces pressions peuvent être de deux types, de cristallisation lors de la croissance des cristaux et osmotique lors du gonflement du gel d'hydroxyde d'aluminium au contact de l'eau.

4.2.2 Après 230 jours en condition scellée

Les résultats présentés dans le chapitre 3.3.3 ont montré l'influence du milieu de cure dans les premiers temps, sur la stabilité dimensionnelle des mortiers. Dans cette étude des mortiers conservés pendant 230 jours sans échange hydrique avec l'extérieur ont été immergés. L'objectif est de caractériser les mortiers après les 230 jours en condition scellée pour déterminer si des différences à l'échelle microscopique de ces mortiers peuvent expliquer les différences macroscopiques (retrait de M200-60 de l'ordre de $500\mu m/m$ et évolution dimensionnelle proche de $0\mu m/m$ pour M366-60 et M445-60). Par la suite, les mortiers ont été caractérisés durant les 28 jours suivants leur immersion. Le suivi dimensionnel de ces mortiers a montré qu'ils avaient une légère expansion à la suite de leur introduction dans l'eau probablement due à une absorption d'eau et ensuite restaient stable. L'expansion, visible sur M445-60 immergé à 24 heures, ne s'est pas produite après une immersion à 230 jours. L'étude de l'hydratation de ces mortiers doit donc confirmer les résultats obtenus sur l'hydratation au jeune âge.

4.2.2.1 Caractérisation des matériaux après 230 jours en condition scellée

Une caractérisation des mortiers conservés 230 jours en condition scellée, et avant leur immersion dans l'eau, a été réalisée. Les méthodes utilisées ont été les analyses thermiques, la diffractométrie des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la détermination de la porosité accessible à l'eau.

Les analyses thermiques des mortiers permettent de déterminer différentes pertes de masse dont la plupart est due à la perte de l'eau liée des hydrates. Ainsi quatre pics endothermiques sont visibles correspondant à quatre domaines de température pour lesquels une perte de masse est observée. L'explication de ces pics ainsi qu'un spectre d'analyses thermiques de ces mortiers sont indiqués dans le paragraphe 4.2.1.2.

À cette échéance, la perte d'eau totale obtenue par analyses thermiques pour les différents mortiers est indiquée dans le Tab. 4.7. La perte d'eau du premier pic (vers 150°C) correspondant à la perte de l'eau liée de l'ettringite, du gypse et des *C-S-H* et la perte d'eau du deuxième pic (vers 270°C) correspondant à l'eau liée à la gibbsite y sont également indiquées. La valeur du retrait à cette échéance est également indiquée dans le Tab. 4.7.

	M200-60	M366-60	M445-60
Retrait endogène ($\mu m/m$)	-544	-64	-7
Pertes totales de 0 à 1000°C (%)	15,60	14,31	14,61
Pertes du premier pic (%)	10,20	9,65	9,91
Pertes d'eau associées à la gibbsite (%)	3,52	2,97	3,02

TAB. 4.7 – Retraits endogènes des mortiers ainsi que résultats obtenus d'après les analyses thermiques de ces mortiers (%), après 230 jours en condition scellée

Les résultats indiquent donc que le mortier M200-60 contient une quantité plus importante d'hydrates que celle des deux autres mortiers. Ce mortier ayant un rapport n plus faible, sa quantité de yeelimite lors du mélange des constituants était plus importante. Les deux autres mortiers ont des comportements similaires, avec des pertes d'eau et des quantités de gibbsite similaires (d'après les pertes d'eau de celle-ci), et ce malgré une quantité de yeelimite initialement moindre pour M445-60.

Ce résultat sur les quantités d'hydrates est en accord avec les retraits endogènes mesurés sur ces mortiers et indiqués dans le Tab. 4.7. En effet, le mortier ayant le retrait endogène le plus important, M200-60, contient le plus d'hydrates et est donc susceptible d'avoir une contraction de Le Chatelier plus importante. Pour les mortiers M366-60 et M445-60, ils ont des retraits endogènes similaires correspondant à des quantités d'hydrates équivalentes. Cependant, les quantités d'hydrates étant malgré tout proches pour les trois mortiers, elles ne peuvent pas totalement expliquer les différences de retrait endogène. De plus, le retrait endogène correspond à une superposition de plusieurs phénomènes dont l'autodessiccation (voir paragraphe 3.3.2.1).

La porosité accessible à l'eau de ces matériaux a été mesurée. Les résultats sont présentés dans le Tab. 4.8.

Mortier	M200-60	M366-60	M445-60
Porosité	12,2	10,9	10,3

TAB. 4.8 – Porosité accessible à l'eau (%) des mortiers

Comme pour les hydrates, les mortiers M366-60 et M445-60 ont des porosités similaires. La porosité de M200-60 est plus importante. Les observations en microscopie électronique à balayage vont dans ce sens puisqu'elles montrent que plus le rapport n est important, plus le mortier a des vacuoles remplies d'ettringite et donc une porosité qui se referme par le remplissage d'hydrates.

Le remplissage des pores par l'ettringite, visible au jeune âge, est donc confirmé par cette étude à long terme. Ceci confirme la présence moindre de "vases d'expansion" dans les mortiers de rapport $n > 2$.

La caractérisation des mortiers conservés 230 jours en condition scellée ne permet pas d'expliquer les différences de comportement macroscopique de ces mortiers (différences de retrait).

4.2.2.2 Hydratation du matériau pendant 28 jours d'immersion

L'évolution des mortiers dans les 28 jours suivants leur immersion a été déterminée à partir des pertes d'eau pouvant être obtenues par analyses thermiques. Ces valeurs ont

également été comparées à celles obtenues sur ces mêmes mortiers après leur conservation en condition scellée pendant 230 jours.

Les pertes correspondant au premier pic des analyses thermiques, c'est-à-dire à l'eau liée de l'ettringite, du gypse et des *C-S-H*, ainsi que les pertes d'eau associées à la gibbsite, correspondant aux pertes de masse du deuxième pic, obtenues par analyses thermiques, sont présentées sur la Fig. 4.27.

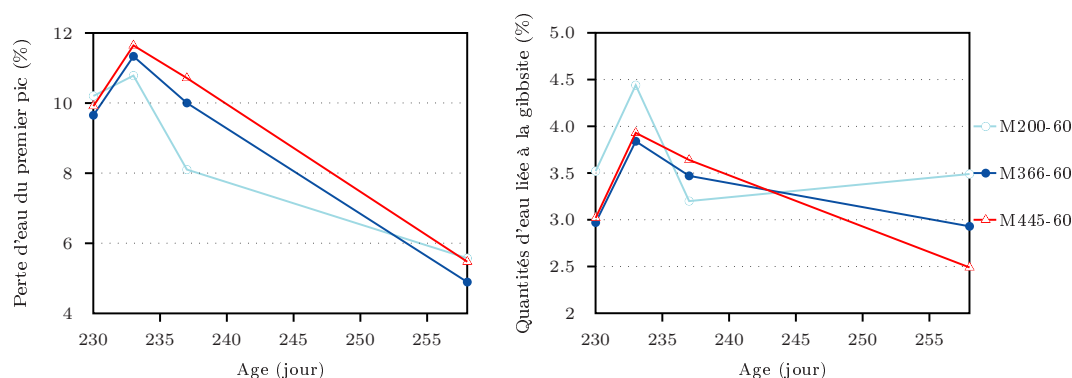


FIG. 4.27 – Évolution des pertes d'eau obtenues par analyses thermiques : à gauche, la perte d'eau du premier pic (situé vers 150°C) correspondant à l'eau liée de l'ettringite et du gypse et à droite, la perte d'eau liée à la gibbsite (vers 270°C)

L'évolution des hydrates perdant leur eau liée à une température proche de 150°C et l'évolution des pertes d'eau associée à la gibbsite sont similaires. Entre 230 et 233 jours, les mortiers s'hydratent avec une augmentation des pertes d'eau associée aux hydrates. Ceci peut être dû à la pénétration de l'eau dans le matériau qui permet une reprise de l'hydratation, et ce même si les mortiers ont été formulés avec une quantité d'eau devant permettre une hydratation totale. Cet intervalle de temps correspond à celui durant lequel ces mortiers présentent la part la plus importante de l'expansion due à l'introduction dans l'eau. L'expansion de ces mortiers entre 230 et 233 jours est comprise entre 100 et 200 $\mu m/m$.

Entre 233 et 258 jours, les pertes d'eau vers 270°C (deuxième pic) des mortiers sont similaires à celles observées à 230 jours. Les pertes d'eau observées vers 150°C (premier pic) diminuent entre 233 et 258 jours, atteignant des pertes plus faibles qu'à 230 jours. Les matériaux étant séchés avant leurs analyses thermiques, les augmentations de pertes d'eau entre 230 et 233 jours ne peuvent pas être attribuées à de l'eau libre. Il s'agit donc obligatoirement d'eau liée. Une diminution de cette eau liée entre 233 et 258 jours est donc due à une diminution de la quantité d'hydrates consécutive à l'introduction dans l'eau. Cette diminution sera expliquée par la suite.

La porosité accessible à l'eau de ces mortiers a également été déterminée, les résultats se situent sur la Fig. 4.28.

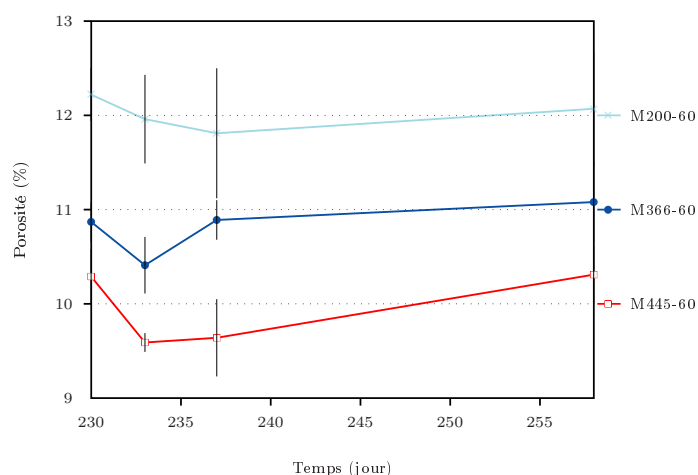


FIG. 4.28 – Évolution de la porosité des mortiers au cours du temps

Compte tenu des écart-types, la porosité peut être considérée comme ayant diminué lors de l'introduction dans l'eau des mortiers, ce qui est probablement dû à la reprise de l'hydratation de ces mortiers au contact de l'eau. Par la suite, la porosité n'évolue que faiblement jusqu'à 258 jours. Ainsi, elle est de $12,1 \pm 0,6\%$ pour M200-60, de $11,1 \pm 0,4\%$ pour M366-60 et de $10,3 \pm 0,3\%$ pour M445-60.

À 258 jours, des évolutions de la microstructure des matériaux sont apparues. Ces évolutions sont de deux types : la présence d'une phase non observée aux échéances précédentes et une diminution significative des quantités d'ettringite dans les mortiers. Ces deux éléments sont développés par la suite.

Présence d'une phase supplémentaire

À 258 jours, les mortiers, observés par microscopie électronique à balayage, ont présenté une phase non observée aux échéances précédentes. Celle-ci, visible dans les trois mortiers, se situe sur la Fig. 4.29.

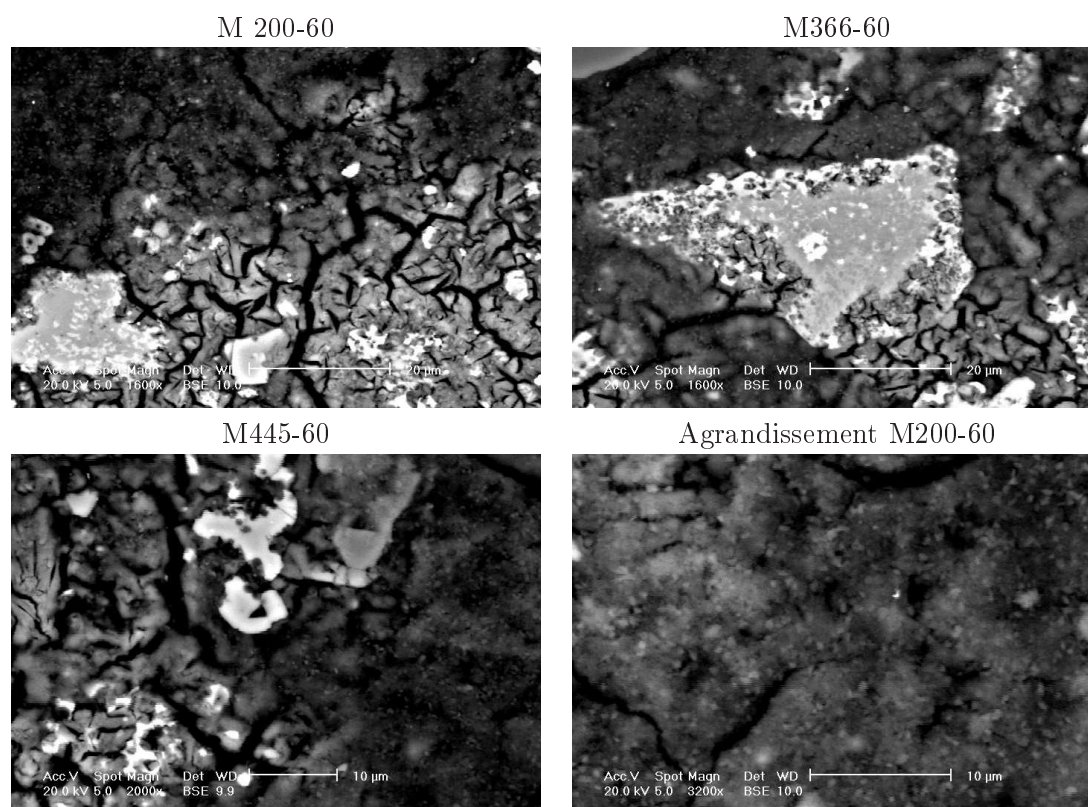


FIG. 4.29 – Pâtes de ciment des mortiers présentant des phases anhydres (phases de couleur claire), de l'ettringite (phase de couleur grise) et la phase non visible auparavant (phase de couleur noire)

Cette phase se situe uniquement autour des granulats. Aux autres échéances, le long des granulats la gibbsite était observée. En effet aux autres échéances, la gibbsite était visible le long des granulats et des inclusions de gypse. À 258 jours, la gibbsite est encore visible en périphérie du gypse.

Le faciès de cette phase correspond à des petits amas situés sur la gibbsite. Un agrandissement de cette zone est visible sur la Fig. 4.29. L'analyse par rayons X a été utilisée pour déterminer les oxydes constituant cette phase, il s'agit des oxydes de calcium et de silice. Ces amas constituent donc une phase hydratée correspondant aux *C-S-H*.

Les analyses thermiques qui ont également été réalisées à cette échéance indiquent un dédoublement du premier pic (vers 150°C) pour les mortiers M366-60 et M445-60, Fig. 4.30. Ce pic correspond au domaine de température dans lequel les *C-S-H* perdent leur eau liée.

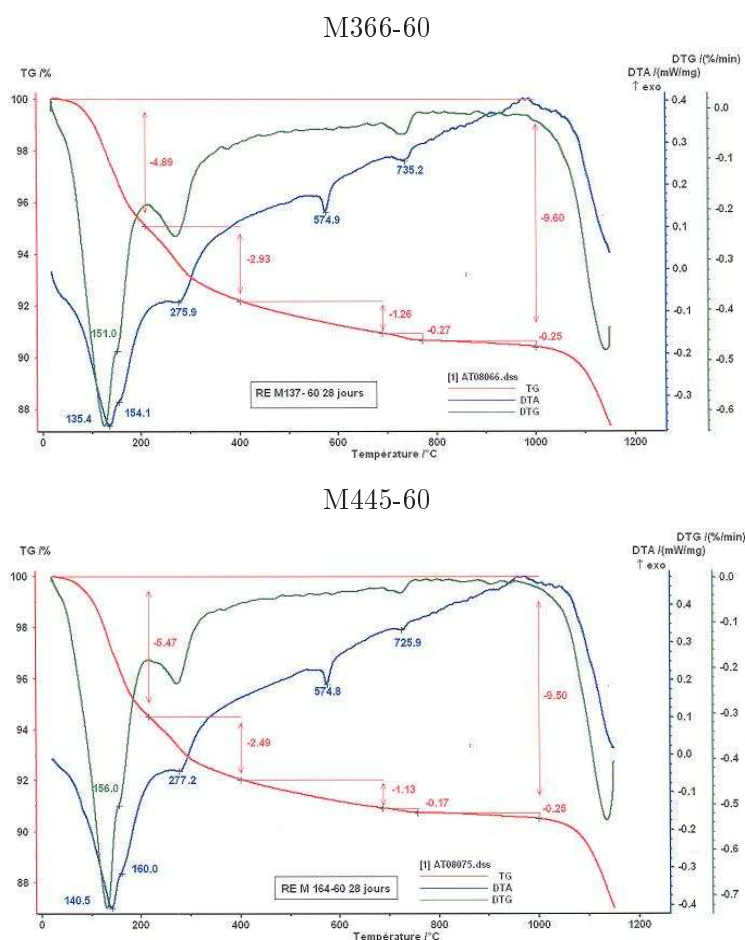


FIG. 4.30 – Diagrammes d'analyses thermiques des mortiers M366-60 et M445-60 à l'échéance de 258 jours

La quantité de *C-S-H* visible en microscopie pour le mortier M200-60 est plus faible que les quantités visibles dans M366-60 et M445-60. Ce même mortier lors de sa caractérisation par analyses thermiques n'a pas présenté le dédoublement du premier pic que nous avons attribué à la présence de *C-S-H*. L'observation en microscopie électronique à balayage et les analyses thermiques présentent donc des résultats concordants, à savoir que la bélite s'hydrate également dans ce mortier lors de son immersion mais de manière moins importante que dans les autres mortiers. Cette hydratation tardive de la bélite confirme les résultats au jeune âge sur pâtes de ciment qui montraient que la bélite s'était faiblement hydratée à 14 jours.

Diminution de la quantité d'ettringite

La diffractométrie des rayons X, est une méthode semi-quantitative, permettant le suivi de l'ettringite. À l'échéance de 258 jours, une diminution de la quantité d'ettringite a été observée pour les trois mortiers. Un exemple des spectres de diffractométrie des rayons X obtenus est présenté sur la Fig. 4.31. Il s'agit des spectres du mortier M445-60 à 233 jours et à 258 jours.

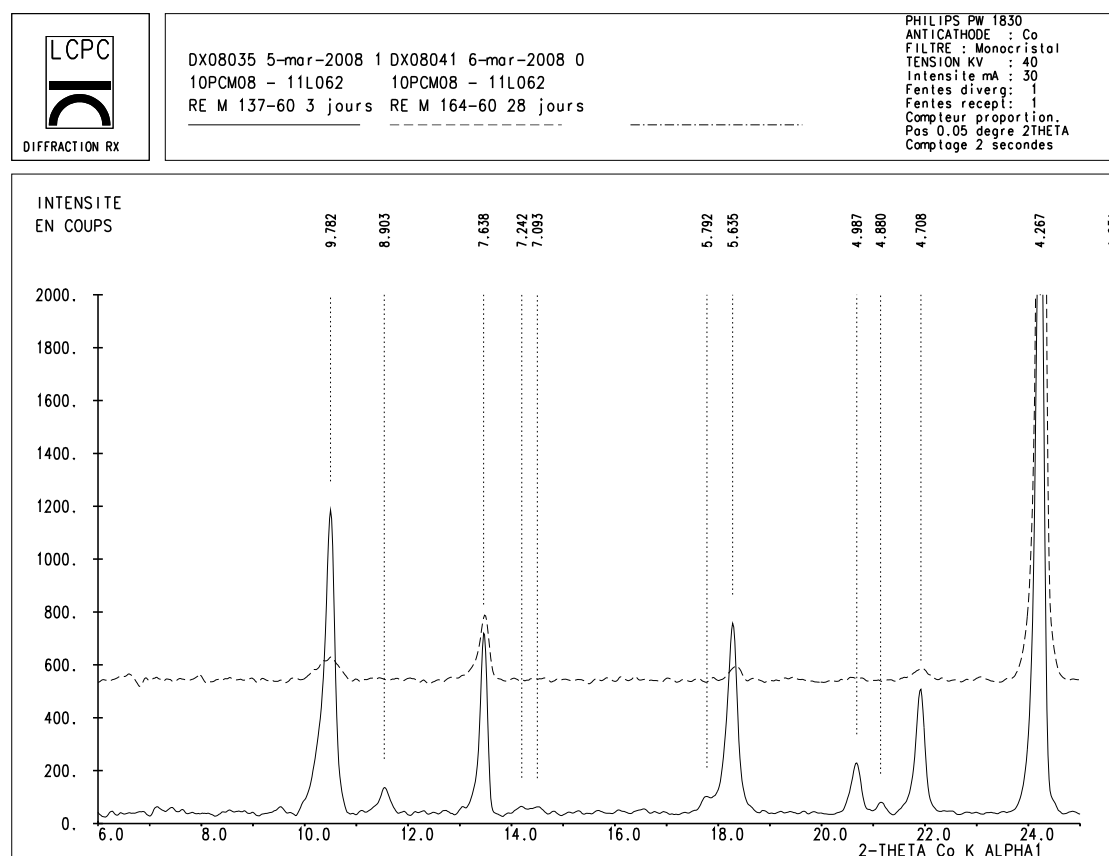


FIG. 4.31 – Diagrammes de diffractométrie des rayons X du mortier M445-60 aux échéances de 233 (trait continu) et de 258 jours (trait pointillé), entre 6 et 25Å

La diminution des pics attribués à l'ettringite est visible entre 233 et 258 jours dans l'eau. Le pic principal de l'ettringite est la raie observée à l'angle de diffraction 2θ de 9,782Å. À 258 jours, cette raie n'est quasiment plus observée.

La diminution importante de l'ettringite dans ces mortiers a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire de l'aluminium ^{27}Al . Cette méthode permet de connaître la répartition molaire de l'aluminium dans les différentes phases du matériau. Elle a été utilisée sur deux mortiers : M445-60 à 258 jours (conservé 230 jours en condition scellée suivis de 28 jours immergé) et M445-60 immergé durant 608 jours. Les diagrammes obtenus pour ces deux mortiers sont représentés sur la Fig. 4.32.

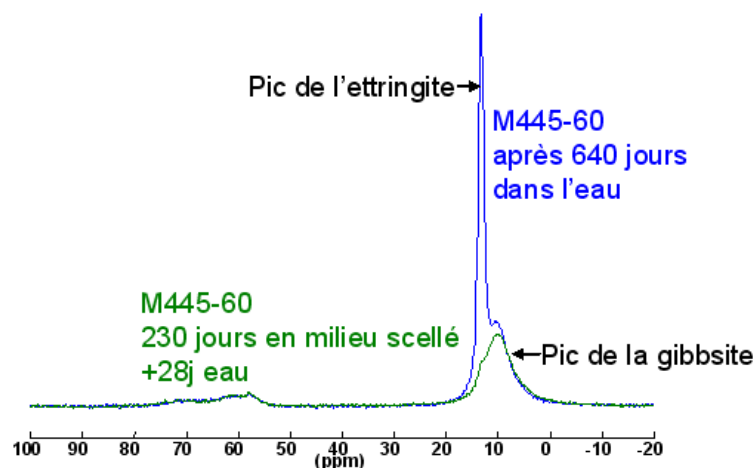


FIG. 4.32 – Comparaison des diagrammes de résonance magnétique nucléaire de M445-60 après 230 jours en condition scellée puis immergé pendant 28 jours et de ce même mortier uniquement immergé

Le pic de l'ettringite très nettement visible dans le cas du mortier conservé uniquement dans l'eau n'est quasiment pas visible pour le mortier conservé dans un premier temps en condition scellée. Ce résultat confirme donc celui obtenu en diffractométrie des rayons X à savoir que la quantité d'ettringite diminue fortement lorsque les mortiers sont immergés après une cure longue sans échange hydrique avec l'extérieur. Étant donné qu'aucun nouveau pic n'apparaît en résonance magnétique nucléaire, cela signifie que les sulfates de l'ettringite peuvent s'être remobilisés dans des phases sulfatées non aluminées. La partie aluminée de l'ettringite serait pour sa part remobilisée en gibbsite. Ces résultats confirment également la diminution des pertes d'eau liée des hydrates en analyses thermiques et l'augmentation de la porosité au-delà de 233 jours.

4.2.2.3 Conclusion

L'étude de l'hydratation à long terme de ces systèmes confirme que les variations dimensionnelles de ces systèmes sont confinées aux premiers jours de l'hydratation. En effet, comme indiqué dans le paragraphe 3.3.3, la cure sans échange hydrique avec l'extérieur permet par la suite d'obtenir un matériau stable dimensionnellement quel que soit le milieu de conservation.

Lors de l'introduction dans l'eau des matériaux après une cure longue en condition scellée, des changements de quantités de phases ou de faciès apparaissent. Néanmoins, ceux-ci ne conduisent pas à des changements macroscopiques importants ($<300\mu m/m$). En effet, seule la bélite par l'apport d'eau extérieure va s'hydrater à nouveau, entraînant une formation de *C-S-H*.

Des questions restent posées sur la remobilisation des ions sulfates de l'ettringite après l'immersion de 28 jours, la seule indication obtenue étant qu'ils ne sont pas remobilisés dans une phase aluminée.

Ces résultats confirment donc bien l'intérêt de l'étude de ces systèmes au jeune âge. C'est en effet à cette période que les conséquences de l'hydratation peuvent s'avérer les plus néfastes pour le matériau.

Les résultats obtenus lors de cette étude confirment également les hypothèses émises

sur les conditions favorables à l'expansion. Effectivement, la présence moindre de vase d'expansion pour les matériaux formulés avec des rapports $n > 2$ a été vérifiée. Nous avons vérifié que la bélite est faiblement hydratée au jeune âge, l'apport d'eau à un âge plus important relançant son hydratation. De plus, nous avons conclu que l'hydratation de la bélite n'intervenait pas dans le mécanisme d'expansion, ce qui est vérifié puisque la reprise de l'hydratation et la formation de *C-S-H* ne semblent pas influencer sur la stabilité dimensionnelle de ces matériaux. La formation de gibbsite était quant à elle considérée comme influençant l'expansion, lorsqu'elle intervenait dans un matériau durci. Dans cette étude à un âge avancé, la quantité de gibbsite n'augmente pas. Son influence sur l'expansion n'est donc pas vérifiée.

4.3 Conclusions sur l'hydratation et les mécanismes d'hydratation à l'origine du gonflement

Les études portant sur l'hydratation des matériaux à base de CSA et de gypse ont été menées à deux périodes : au jeune âge et à long terme.

L'étude de l'hydratation de l'âge de 4 heures à l'âge de 14 jours a permis de connaître les cinétiques d'hydratation des principales phases du CSA. Ainsi, la yeelimite va s'hydrater rapidement puisque son hydratation est terminée à 7 jours. Dès 4 heures le taux d'avancement de cette réaction est très avancé, supérieur à 65%. Cette cinétique va dépendre du rapport n utilisé pour la formulation des pâtes. Pour un rapport $n \leq 2$, la cinétique d'hydratation est très rapide, la réaction étant terminée à 1 jour et le taux d'avancement de cette réaction atteignant alors de 75 à 80%. Pour les pâtes avec un rapport $n \geq 3,55$, la cinétique d'hydratation est plus lente. L'hydratation se termine à 7 jours, mais le degré d'hydratation est plus important puisque supérieur à 95%. Il n'y a pas d'influence du milieu de cure sur cette hydratation. La cinétique d'hydratation de la bélite est plus lente. Cette phase va commencer à s'hydrater après 1 jour et va avoir un degré d'hydratation faible en comparaison de la yeelimite, même si plus important en environnement humide qu'en condition scellée.

Des pistes sur les conditions nécessaires à l'expansion ont été formulées à partir des résultats obtenus sur l'hydratation des pâtes de ciment, et confirmée par les résultats obtenus sur l'hydratation des mortiers.

Ainsi, plus la quantité de gypse va être importante dans les matériaux, c'est-à-dire plus les matériaux auront un rapport n important, plus le degré d'hydratation de la yeelimite va être important. En effet, la plus grande disponibilité du gypse va permettre un contact plus aisé entre le gypse et la yeelimite. Ce taux d'hydratation plus important va tendre à un remplissage plus important de la porosité, diminuant les "vases d'expansion". Par la suite, si le matériau est mis au contact d'eau pendant les premiers jours de son hydratation, avant que l'hydratation de la yeelimite ne soit terminée, l'eau va remplir le réseau poreux. La formation des hydrates dans ces matériaux durcis où les vases d'expansion sont faibles et remplis d'eau va apporter des contraintes dues aux pressions de cristallisation et à la pression osmotique. Les matériaux vont alors subir de l'expansion qui va conduire à la fissuration du matériau dans le cas de rapport n élevé, plus le rapport n est élevé, plus la porosité favorable à la stabilité est faible.

Empêcher tout contact entre l'eau et le matériau durant les premiers jours de l'hydratation, jusqu'à ce que l'hydratation de la yeelimite soit totale, permet d'éviter l'expansion

des matériaux. En effet, les hydrates se forment dans le réseau poreux ne contenant pas d'eau.

Le contact plus tardif avec l'eau va conduire à une reprise de l'hydratation de la bélite, faiblement hydratée au jeune âge. Enfin, des diminutions de quantités d'hydrates sont observées mais restent inexpliquées.

Chapitre 5

Propriétés constructives du clinker sulfoalumineux

Ce chapitre est consacré à la présentation des propriétés constructives des bétons et mortiers à base de clinker sulfoalumineux et de gypse.

Cinq propriétés ont été étudiées : le comportement rhéologique, la transition fluide - solide, les résistances en compression, le comportement de ces matériaux en conditions ambiantes et le comportement de l'acier dans ces matériaux.

Sommaire

5.1	Comportement rhéologique en fonction de la formulation . . .	197
5.1.1	Influence des rapports <i>eau/liant</i> et <i>n</i> sur la rhéologie	198
5.1.2	Influence du rapport <i>n</i> et de la quantité d'alcalins sur la rhéologie	201
5.1.2.1	Écoulement de pâtes de ciment au cône de Marsh	201
5.1.2.2	Affaissement de mortiers au temps 0	202
5.1.3	Conclusion	203
5.2	Transition fluide - solide	204
5.3	Résistances en compression	206
5.3.1	Influence du rapport <i>n</i> sur la résistance en compression	206
5.3.1.1	Au jeune âge sur mortiers	207
5.3.1.2	À plus long terme sur bétons	208
5.3.2	Influence couplée du rapport <i>n</i> et du taux d'alcalins sur la résistance en compression	210
5.3.3	Influence couplée du rapport <i>n</i> , du taux d'alcalins et de la température sur la résistance en compression	211
5.3.4	Conclusion	213
5.4	Comportement de ces matériaux en conditions ambiantes . . .	213
5.5	Comportement des aciers dans ces matériaux, vis-à-vis de la corrosion	214
5.5.1	Démarche expérimentale	215
5.5.2	Essais de corrosion	217
5.5.3	Conclusion sur la corrosion	219
5.6	Conclusion	219

Les études sur la stabilité dimensionnelle nous ont permis de déterminer les conditions à respecter pour obtenir des matériaux ne présentant pas de fissuration. Cependant, pour permettre l'utilisation de ces produits, il est nécessaire de connaître des caractéristiques supplémentaires.

Dans ce chapitre, nous présentons donc les caractéristiques que nous avons étudiées sur les matériaux fabriqués avec les clinkers sulfoalumineux CSA1 et CSA2. La description de ces clinkers se situe dans le chapitre 2.

Dans un premier temps, la rhéologie de mortiers et de pâtes de ciment sulfoalumineux a été étudiée en déterminant l'influence de différents paramètres sur celle-ci : le rapport n , le rapport e/l et le taux d'alcalins.

Par la suite nous avons mesuré la transition liquide - solide de différents mortiers, ayant des rapports n et e/l différents.

Après ces deux études correspondant au très jeune âge des matériaux, nous avons suivi l'évolution des résistances en compression de mortiers et de bétons sulfoalumineux à différents âges (au jeune âge et à long terme).

Sur ces mêmes périodes de temps, nous avons suivi l'évolution dimensionnelle de mortiers conservés en conditions ambiantes, c'est-à-dire avec une humidité relative comprise entre 50 et 80%.

Enfin, nous avons caractérisé le comportement d'aciers vis-à-vis de la corrosion dans une pâte de ciment sulfoalumineux, afin de déterminer l'utilisation possible d'armatures avec le CSA.

5.1 Comportement rhéologique en fonction de la formulation

L'influence de la formulation sur la rhéologie de mortiers et de pâtes de ciment sulfoalumineux a été déterminée en faisant varier trois paramètres :

- le rapport e/l ;
- le rapport n ;
- la quantité d'alcalins.

Les essais qui ont été menés sont pour les mortiers, l'affaissement au mini-cône et pour les pâtes de ciment, l'écoulement au cône de Marsh. Ces méthodes de mesure sont décrites dans le paragraphe 2.3.3. Elles sont utilisées en sortie de malaxeur, noté temps 0.

On rappelle que pour le rapport e/l , l est la somme des masses du CSA et de l'anhydrite équivalente (gypse dont l'eau liée est soustraite). Le terme e correspond aux masses d'eau de gâchage et de l'eau liée au gypse.

Afin de mieux comprendre les résultats rhéologiques, les compositions des mortiers et des pâtes de ciment étudiés dans ce paragraphe sont indiquées dans le Tab. 5.1.

CSA	Formule	masse CSA	masse gypse	masse eau	masse sable CEN
CSA1	M485-54	285,7	164,3	225,0	1350,0
	M485-60			247,5	
	M485-65			270,0	
	M485-70			292,5	
	M485-76			315,0	
	M485-87			360,0	
CSA1	M101-60	450,0	0,0	270,0	1350,0
	M200-60	405,0	56,9	258,1	
	M280-60	371,7	99,0	249,3	
	M445-60	320,1	164,3	235,7	
	M519-60	301,2	188,1	230,7	
	M587-60	285,8	207,6	226,6	
CSA1	P200-70	405,0	56,9	303,1	
	P280-70	371,7	99,0	294,3	
	P366-70	342,7	135,6	286,7	
CSA2	M200-70	395,4	69,0	300,6	1350,0
	M280-70	363,7	109,1	292,2	
	M366-70	334,6	145,9	284,5	

TAB. 5.1 – Compositions de mortiers et de pâtes de ciment dont le comportement rhéologique est étudié. Les masses sont données en *gramme*

La fabrication des mortiers et des pâtes de ciment est décrite respectivement dans les paragraphes 2.2.3 et 2.2.4. Dans un premier temps, les résultats obtenus concernant l'influence des rapports e/l et n sur la rhéologie sont indiqués. Par la suite, ceux obtenus sur l'influence du rapport n et du taux d'alcalins sont présentés.

5.1.1 Influence des rapports $eau/liant$ et n sur la rhéologie

Cette étude sur l'influence des rapports $eau/liant$ et n sur la rhéologie comporte plusieurs parties. Tout d'abord, les affaissements mesurés pour les mortiers en fonction du rapport e/l sont donnés. L'influence du rapport e/l sur la rhéologie des mortiers CSA est comparée à celle des mortiers à base de ciment Portland. Par la suite, les affaissements obtenus en fonction du rapport n sont présentés. Enfin, les résultats obtenus selon les rapports n et e/l sont comparés.

Influence du rapport e/l sur la rhéologie

Pour déterminer l'influence du rapport e/l , les mortiers étudiés ont été formulés avec un même rapport $n=4,85$. Le rapport e/l varie de 0,54 à 0,87. Les affaissements mesurés sont indiqués dans le Tab. 5.2.

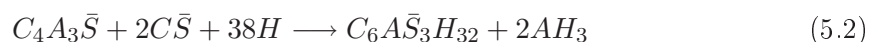
Formule	Affaissement (mm)
M485-54	14
M485-60	43
M485-65	92
M485-70	108
M485-76	122
M485-87	Total

TAB. 5.2 – Affaissement des mortiers au temps 0, mesuré avec la méthode du mini-cône, pour des rapports e/l variables

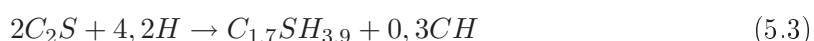
L'affaissement augmente avec l'augmentation du rapport e/l .

L'affaissement obtenu pour le rapport e/l de 0,54 est très faible. Il ne permet pas une mise en œuvre correcte du matériau. Celui obtenu pour un rapport e/l fixé à 0,87 est total, ce mortier a présenté de l'eau de ressuage. Le rapport e/l est donc déterminant pour la mise en œuvre de ces matériaux.

De plus, un rapport e/l élevé est nécessaire pour permettre l'hydratation de ces matériaux, l'hydratation de la yeelite exigeant une quantité importante d'eau. Son hydratation, pour un rapport n élevé, correspond aux éq. (5.1) et (5.2).



Nous avons ainsi calculé pour ces mortiers de rapport $n=4,85$ fabriqués avec le CSA1, le rapport e/l nécessaire à leur hydratation totale. L'hypothèse émise pour ce calcul est que l'anhydrite est entièrement consommée lors de l'hydratation de la yeelite (éq. 5.2). La yeelite restante s'hydrate avec une partie du gypse en excès (éq. 5.1). La réaction d'hydratation de la bélite que nous considérons dans ce calcul correspond à l'éq. (5.3).



Le rapport e/l doit donc être de 0,46 pour permettre une hydratation totale de ces mortiers. Le rapport e/l de 0,60 utilisé dans une majorité des études que nous avons menées est donc un compromis entre une mise en œuvre aisée du matériau et la quantité suffisante pour hydrater le matériau.

Comparaison des affaissements des mortiers CSA et des mortiers à base de ciment Portland

Pour déterminer l'influence du clinker sulfoalumineux sur la rhéologie, nous avons comparé la rhéologie de ce clinker avec celle obtenue pour le clinker Portland. Ainsi les affaissements au temps 0 des mortiers de rapport $n=4,85$ et de rapport e/l variable ont été comparés aux affaissements obtenus pour des mortiers à base de ciment Portland. Les affaissements de ces derniers ont été calculés en considérant des formulations équivalentes en terme de quantité de liant et de sable. Les rapports e/l considérés sont les mêmes que ceux utilisés pour les mortiers sulfoalumineux. Les affaissements pour les mortiers à base de clinker Portland sont déterminés pour des essais au cône d'Abrams, cône dont la base est de diamètre 200mm et la partie haute de diamètre 100mm et dont la hauteur est de

300mm. Pour comparer ces affaissements, ceux-ci ont été normalisés en considérant l'affaissement maximum égal à 1. Les résultats obtenus pour l'affaissement selon le rapport e/l sont représentés sur la Fig. 5.1.

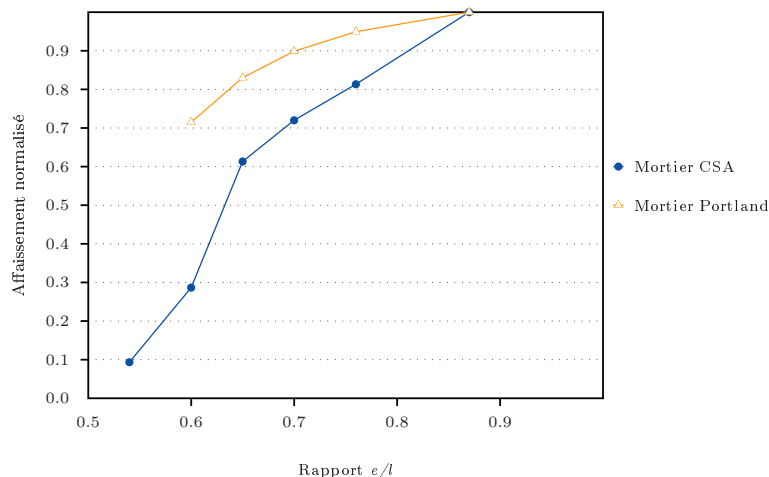


FIG. 5.1 – Affaissement normalisé des mortiers Portland (mesure au cône d'Abrams) et des mortiers CSA (mesure au mini-cône), en fonction du rapport e/l

Les mortiers sulfoalumineux ont donc une sensibilité plus importante vis-à-vis de la rhéologie que les mortiers à base de ciment Portland.

Influence du rapport n sur la rhéologie

Le deuxième paramètre que nous avons fait varier dans la formulation des mortiers est le rapport n . Ainsi pour évaluer l'influence de ce paramètre sur l'affaissement au temps 0 de mortiers, 6 rapports n compris entre 1,01 et 5,87 ont été étudiés. Le rapport e/l de ces mortiers est fixé à 0,60. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, ce rapport permet un bon compromis entre mise en œuvre du matériau et hydratation. Les affaissements mesurés sont présentés dans le Tab. 5.3.

Formule	Affaissement (mm)
M101-60	76
M200-60	50
M280-60	57
M445-60	30
M519-60	33
M587-60	24

TAB. 5.3 – Affaissements des mortiers au temps 0 mesurés avec la méthode du mini-cône, pour un rapport e/l de 0,60

La quantité de gypse augmente avec n ce qui a pour conséquence de diminuer l'eau de gâchage. En effet, comme cela a été expliqué dans le paragraphe 2.2.1, l'eau apportée par le gypse a été considérée dans le calcul du rapport e/l . De ce fait au temps 0, l'eau apportée par le gypse n'influe que faiblement sur l'hydratation, l'eau de gâchage étant privilégiée.

Pour un rapport e/l constant, substituer une partie du CSA par du gypse amène donc à diminuer la rhéologie, du fait de la prise en compte de l'eau apportée par le gypse dans le calcul de e/l . Ce résultat indique donc que malgré un rapport e/l important, la quantité de gypse ajoutée peut être limitée par l'affaissement des mortiers qui limite la mise en œuvre aisée du matériau.

Comparaison de l'affaissement des mortiers CSA selon la quantité de gypse et de CSA

Dans l'étude présentée portant sur l'affaissement des mortiers au temps 0 en fonction du rapport n , les quantités de poudre (c'est-à-dire de CSA et de gypse) varient d'un mélange à l'autre (voir Tab. 5.1). Ces résultats ont donc été comparés à ceux obtenus dans l'étude de l'influence du rapport e/l sur la rhéologie, pour laquelle la quantité de CSA et de gypse est constante.

La comparaison des mortiers M485-54 et M587-60 qui ont des quantités de CSA et d'eau de gâchage similaires (voir Tab. 5.4) permet de déterminer l'influence de la quantité de gypse sur la rhéologie.

Formule	masse (CSA)	masse (gypse)	masse (eau)	Affaissement (mm)	e/l
M485-54	285,7	164,3	225,0	14	0,54
M587-60	285,8	207,6	226,6	24	0,60

TAB. 5.4 – Comparaison de l'affaissement des mortiers M485-54 et M587-60, les masses sont données en *gramme*

D'après ces mesures d'affaissement, à quantité d'eau ajoutée donnée, le gypse a une influence favorable sur la rhéologie.

5.1.2 Influence du rapport n et de la quantité d'alcalins sur la rhéologie

Deux types d'essais rhéologiques ont été réalisés pour connaître l'influence du rapport n et de la quantité d'alcalins sur la rhéologie de ces matériaux. Le premier essai a consisté à déterminer la viscosité de pâtes de ciment en utilisant la méthode de l'écoulement au cône de Marsh. Le deuxième essai a été la détermination de l'affaissement au temps 0 de mortiers, par la méthode de l'affaissement au mini-cône. Cette étude a été menée avec Louise Guillou et Camille Pauron à l'UR Navier [73].

5.1.2.1 Écoulement de pâtes de ciment au cône de Marsh

La viscosité des pâtes de ciment sulfoalumineux a été déterminée par un essai d'écoulement au cône de Marsh. Les pâtes étudiées ont un rapport e/l fixé à 0,70. Les rapports n et les taux d'alcalins varient, leurs valeurs sont présentées dans le Tab. 5.5.

Rapport n	2,00	2,80	3,66
Taux d'alcalins (%)	0	0,2	0,4

TAB. 5.5 – Rapports n et taux d'alcalins utilisés lors de l'étude de l'influence de ces facteurs sur l'écoulement au cône de Marsh

L'évolution de la viscosité des pâtes a été évaluée en mesurant l'écoulement en sortie de malaxeur puis à 15 minutes. Les résultats obtenus par cette méthode d'essai sont représentés

sur la Fig. 5.2.

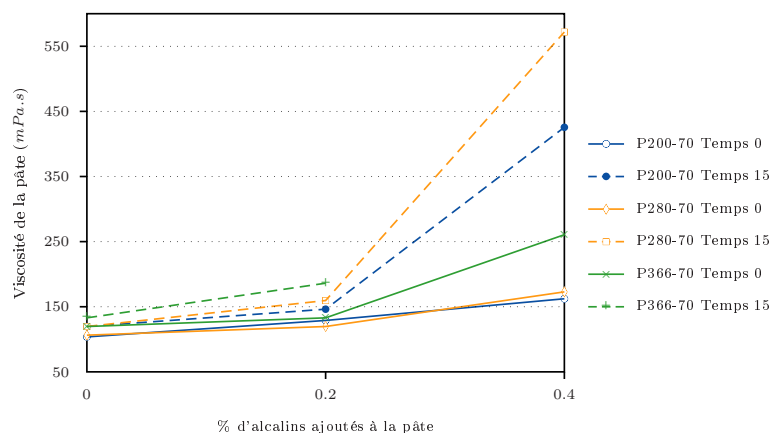


FIG. 5.2 – Viscosités des pâtes de ciment de rapport $e/l=0,70$, calculées à partir du temps d'écoulement au cône de Marsh ([111])

La viscosité des pâtes augmente légèrement avec les augmentations du rapport n . L'influence du taux d'alcalins est plus importante, la viscosité augmentant avec le taux d'alcalins. La mesure à 15 minutes montre une différence de comportement importante entre l'ajout de 0,2% d'alcalins et celui de 0,4%. Pour ces pâtes avec 0,4% d'alcalins, des difficultés de mise en œuvre peuvent être observées si la mise en place nécessite plus de 15 minutes. En effet, la limite de viscosité permettant une mise en œuvre aisée correspond à $300mPa.s$.

Une interaction entre le taux d'alcalins et le rapport n est mise en avant, l'augmentation de ces deux paramètres conduisant à des viscosités élevées. Le rapport e/l de ces pâtes étant élevé, il ne peut pratiquement pas être augmenté pour améliorer la rhéologie des mélanges. Effectivement, nous avons vu de l'eau de ressuage lors de l'utilisation d'un rapport e/l de 0,87.

5.1.2.2 Affaissement de mortiers au temps 0

L'influence du taux d'alcalins et du rapport n sur l'affaissement des mortiers au temps 0 a été déterminée. Cette campagne d'essais a été menée sur des mortiers dont la composition varie avec ces paramètres. Le CSA utilisé est le CSA2, le rapport e/l est fixé à 0,70. Les valeurs du rapport n et du taux d'alcalins qui ont été étudiées sont indiquées dans le Tab. 5.6.

Rapport n	2,00	2,80	3,66
Taux d'alcalins	0%	0,2%	0,4%

TAB. 5.6 – Valeurs du rapport n et du taux d'alcalins ajoutés

Les affaissements déterminés sont des affaissements moyens obtenus sur trois mesures. Les résultats sont représentés sur la Fig. 5.3.

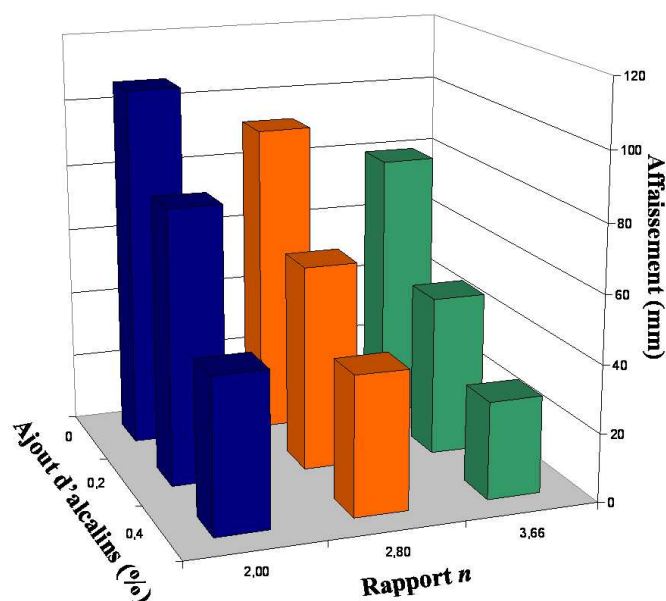


FIG. 5.3 – Affaissement moyen des mortiers au temps 0 en fonction du rapport n et de la quantité d'alcalins ajoutés, rapport $e/l=0,70$

Ainsi, les augmentations du rapport n et du taux d'alcalins tendent à diminuer l'affaissement. Comme nous l'avons expliqué précédemment, la quantité d'eau de gâchage diminue avec l'augmentation du rapport n . De ce fait les mortiers contenant une quantité de gypse importante sont moins malléables. L'interaction entre le taux d'alcalins et le rapport n est également observée sur ces mortiers, avec des affaissements faibles pour $n=3,66$ et 0,4% d'alcalins ajoutés.

5.1.3 Conclusion

Les mortiers sulfoalumineux s'avèrent plus sensibles à la rhéologie que les mortiers de ciment Portland. L'hydratation de ces matériaux demandant une quantité d'eau importante, des rapports e/l élevés sont nécessaires. La rhéologie impose également un rapport e/l élevé, qui lorsqu'il n'y a pas d'alcalins ajoutés doit être au minimum de 0,60. La valeur maximale du rapport e/l est fixée par l'apparition d'eau de ressuage (à $e/l=0,87$). Pour obtenir des matériaux qui soient malléables, tout en ayant un affaissement raisonnable, le rapport e/l doit être compris entre 0,60 et 0,75. Cependant, comme nous le verrons par la suite, les résistances de ces matériaux augmentent avec la diminution du rapport e/l . Il est donc préférable de choisir quand cela est possible, un rapport e/l dans le bas de cette fourchette de valeur.

Le rapport n présente également une influence sur la rhéologie des mortiers sulfoalumineux. Ainsi l'affaissement augmente avec la diminution du rapport n . Néanmoins, nous avons montré que pour une quantité d'eau de gâchage donnée, la rhéologie s'améliore en augmentant la quantité de gypse.

Le taux d'alcalins a une influence importante sur la rhéologie. Il semble y avoir un taux d'alcalins au delà duquel le comportement est radicalement différent. En effet, une différence importante apparaît entre un ajout de 0,2% d'alcalins et un ajout de 0,4%. Cet ajout cumulé à un rapport n important peut conduire à des difficultés de mise en œuvre.

Pour utiliser des ajouts de gypse importants dans ces matériaux, il est donc nécessaire de faire une étude rhéologique au préalable.

5.2 Transition fluide - solide

La transition entre le matériau à l'état fluide et celui-ci à l'état solide a été caractérisée par la méthode de propagation des ondes par ultrasons, décrite dans le paragraphe 2.3.4, couplée à une mesure de la température interne des matériaux. La méthode de propagation des ultrasons est réalisée sur des éprouvettes de mortiers cylindriques de dimension ($\phi 11cm \times h 22cm$). Cet essai a été réalisé, avec l'aide de Claude Boulay du LCPC, sur six mortiers indiqués dans le Tab. 5.7. Lors de cet essai, la température interne du matériau est suivie en introduisant un thermocouple au cœur de l'éprouvette.

Désignation	M151-60	M200-60	M355-60	M200-70	M280-70	M366-70
Rapport n	1,51	2,00	3,55	2,00	2,80	3,66
Rapport e/l	0,60	0,60	0,60	0,70	0,70	0,70

TAB. 5.7 – Mortiers dont le temps de prise a été déterminé

À partir du temps de propagation des ultrasons entre les extrémités du cylindre, le calcul de la vitesse de propagation est réalisé. Ce calcul tient compte de la traversée des ondes au travers de l'huile assurant le couplage entre le mortier et le récepteur. L'évolution de ces vitesses est représentée sur la Fig. 5.4, ainsi que celle de la température interne de ces mortiers.

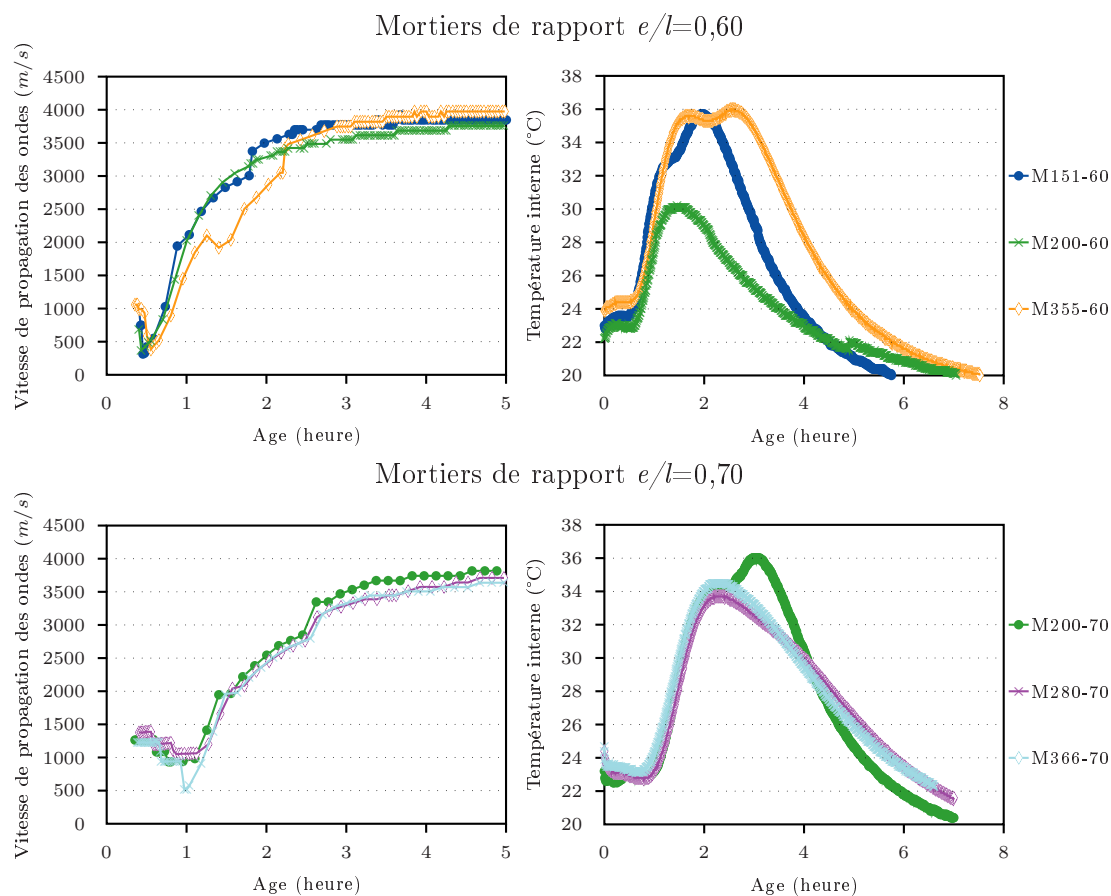


FIG. 5.4 – Détermination de la transition entre l'état liquide et l'état solide des mortiers, d'après les mesures de la vitesse de la propagation des ondes ultrasonores et de la température interne

L'absence de mesures entre 0 et 20 minutes pour la vitesse de propagation et entre 0 et 10 minutes pour la température s'expliquent par le temps de mise en place du dispositif de mesures.

À partir des courbes de vitesse de propagation, l'âge auquel la transition liquide-solide intervient peut être déterminé. Il correspond au point de cassure visible sur les courbes. De même, cet âge peut être déterminé à partir des températures internes. Dans ce cas, lorsque la matrice durcit, la connection entre les hydrates est plus importante, permettant une accélération du processus d'hydratation. L'âge de la transition liquide-solide déterminé par ces deux méthodes est présenté dans le Tab. 5.8.

Désignation	M151-60	M200-60	M355-60	M200-70	M280-70	M366-70
Propagation d'ondes	28	33	26	66	67	58
Température interne	40	45	44	64	67	61

TAB. 5.8 – Âge (en *min*) de la transition liquide - solide dans les mortiers selon la méthode de détermination

Ces deux méthodes donnent des résultats similaires. Seul un décalage de l'ordre de 10min est observé pour les mortiers de rapport $e/l=0,60$.

La période dormante de ces mortiers est donc courte et indépendante du rapport n . Ainsi, à 1 heure la matrice est durcie. Après quelques heures, le matériau a atteint une rigidité avancée, la vitesse de propagation se stabilisant entre 3700 et 4000 m/s à 4 heures et la température diminuant pour se stabiliser à la température du laboratoire, c'est-à-dire à $20 \pm 1^\circ\text{C}$, entre 6 et 8 heures. La température continue donc encore de diminuer après que le matériau ait atteint une rigidité avancée estimée à 4 heures.

Le rapport e/l va influencer sur l'âge de la transition liquide-solide. Ainsi, pour les mortiers de rapport $e/l=0,60$, il va être compris entre 25 et 45 min, alors que pour $e/l=0,70$, il sera de l'ordre de l'heure. L'apport d'eau supplémentaire dans la matrice (rapport e/l de 0,70) tend donc à retarder le durcissement de celle-ci. En effet, dans ce cas, l'eau va être disponible pendant un temps plus long. De ce fait, ces mortiers vont pouvoir atteindre des degrés d'hydratation plus importants et donc des températures internes plus importantes. Ainsi, le mortier M200-60 atteint la température de 30°C alors que le mortier M200-70 atteint 36°C .

Le suivi de la température montre que l'hydratation est importante entre 1 heure et 3 heures. La température maximale est en effet atteinte entre 2 et 3 heures. Ce résultat confirme donc les études présentées dans le chapitre 4 dans lesquelles l'hydratation avait été suivie. Ces études montraient que le degré d'hydratation de ces matériaux était élevé à 4 heures. La quantité d'hydrates formés est responsable de la température du matériau, de ce fait lorsque la température est plus importante cela indique qu'une quantité plus importante d'hydrates est formée.

Les mortiers CSA présentent donc une réaction d'hydratation exothermique rapide. Celle-ci est plus exothermique que pour les mortiers à base de ciment Portland. En effet, la chaleur massique d'hydratation pour les mortiers CSA est comprise entre 600 et 700 J/g alors que pour les ciments Portland elle est comprise entre 300 et 500 J/g [100]. De plus, celle-ci va augmenter avec le rapport n .

Cette étude confirme que ces matériaux ont une transition de l'état liquide à l'état solide qui intervient rapidement. L'augmentation de l'âge de cette transition peut être obtenue en augmentant le rapport e/l . Néanmoins, ce dernier ne peut pas être beaucoup augmenté puisque pour un rapport e/l de 0,87 du ressuage apparaît.

5.3 Résistances en compression

Les résistances en compression ont une influence importante sur la détermination de l'utilisation possible de ces matériaux. Dans la littérature des études sont présentées sur cette caractéristique. Les résultats correspondant montrent une résistance élevée dès 1 jour, paragraphe 1.4.2.

Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur cette caractéristique : le rapport n , le taux d'alcalins et la température. Les résistances ont ainsi été déterminées sur des périodes allant jusqu'à 180 jours. Les mesures, essais décrits dans le paragraphe 2.3.1, ont été réalisées sur mortiers ou sur bétons. La formulation et la fabrication de ces matériaux sont décrites dans les paragraphes 2.2.4 et 2.2.5.

5.3.1 Influence du rapport n sur la résistance en compression

Deux études ont été menées pour déterminer l'influence du rapport n sur les résistances en compression. La première a consisté à suivre l'évolution des résistances en compression de mortiers entre 1 et 28 jours. La seconde s'est intéressée à l'évolution des résistances de bétons entre 1 et 180 jours.

5.3.1.1 Au jeune âge sur mortiers

L'un des avantages des matériaux sulfoalumineux, d'après la littérature, est leur résistance élevée au jeune âge. Cette propriété a été vérifiée en suivant l'évolution des résistances de mortiers de dimension $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ entre 1 et 28 jours. Ces mortiers ont été formulés avec un rapport e/l de 0,60 et fabriqués à partir du CSA1. Les rapports n étudiés sont repris dans le Tab. 5.9.

Désignation	M101-60	M200-60	M280-60	M366-60	M445-60	M519-60	M587-60
Rapport n	1,01	2,00	2,80	3,66	4,45	5,19	5,87

TAB. 5.9 – Mortiers dont les caractéristiques mécaniques sont déterminées entre 1 et 28 jours

Après leur démoulage à 24 heures, ces mortiers ont été conservés jusqu'à l'échéance du test en environnement humide.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Fig. 5.5.

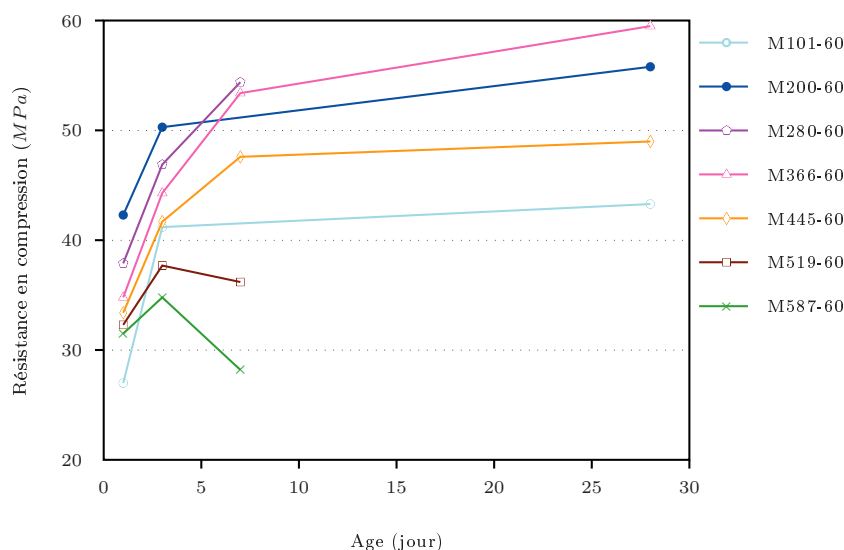


FIG. 5.5 – Résistances en compression des mortiers entre 1 et 28 jours, pour un rapport e/l de 0,60

Les résistances en compression dès 1 jour sont élevées puisque supérieures à 30 MPa , hormis pour le mortier M101-60 qui a une résistance en compression de l'ordre de 27 MPa . Cette différence provient probablement de la différence d'hydratation de ce mortier avec une hydratation de la yeelite en deux temps. En effet, la yeelite s'hydrate en premier lieu avec l'anhydrite et l'eau pour former de l'ettringite et de la gibbsite. Par la suite, la yeelite restante peut s'hydrater avec l'eau pour former du monosulfoaluminate et de la gibbsite. Cette deuxième réaction intervenant plus tardivement, elle n'influe pas sur la résistance en compression à 1 jour.

Les mortiers M519-60 et M587-60 présentent une chute des résistances entre 3 et 7 jours. Celle-ci s'explique par une fissuration de ces mortiers intervenant vers 10 jours. La chute des résistances peut donc être considérée comme un indicateur d'une fissuration imminente.

Les autres mortiers ont une évolution importante de leur résistance jusqu'à 7 jours.

Entre 7 et 28 jours, l'augmentation est plus faible. Cette poursuite de l'augmentation des résistances au delà de 7 jours peut être attribuée, d'après les résultats obtenus sur l'hydratation de ces matériaux, à une hydratation de la bélite. En effet, cette phase s'hydrate plus tardivement et plus lentement que la yeelimite.

Le mortier M445-60 a présenté lors de nos précédentes études soit de la fissuration, soit un gonflement important (paragraphe 3.3.2.2). Dans cette étude, ce mortier n'a pas fissuré. Il a également conservé ses propriétés jusqu'à 28 jours. Cependant, ses résistances sont plus faibles que celles des autres mortiers à cette échéance, il se peut donc qu'il ait gonflé, l'étude sur le gonflement de ce mortier (voir paragraphe 3.3.2.2) ayant indiquée qu'en immersion son expansion est de $2500\mu m/m$.

Les résistances en compression des mortiers en fonction de leur rapport n sont représentées sur la Fig. 5.6.

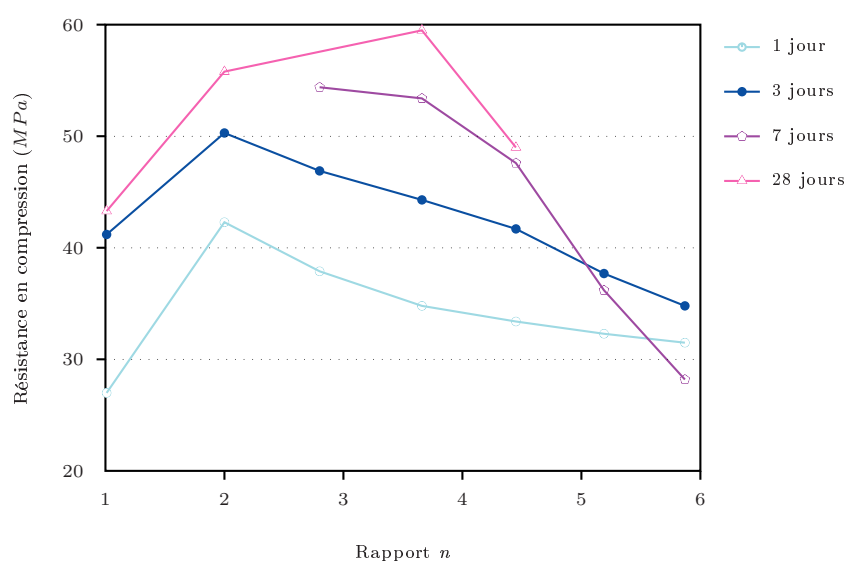


FIG. 5.6 – Résistances en compression des mortiers en fonction du rapport n , pour un rapport e/l de 0,60

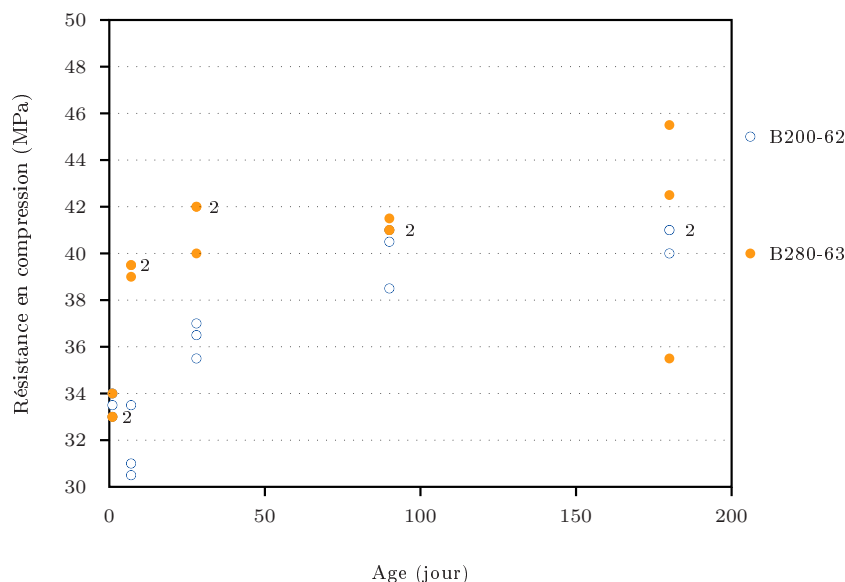
Alors que dans les premiers jours, les résistances les plus importantes sont obtenues pour un rapport $n=2,00$, par la suite une évolution est visible. Ainsi, à 28 jours la résistance la plus importante correspond à M366-60. D'après ce résultat, il est donc intéressant d'augmenter le rapport n jusqu'à 3,66 afin d'améliorer les résistances. Néanmoins compte tenu des gonflements de certains matériaux, il faut prendre des précautions lorsque $n=3,66$. En effet, selon les conditions au jeune âge (température et âge du démoulage), les matériaux sulfoalumineux de rapport $n \geq 3,66$ présentent des risques de fissuration. Cependant, nous avons montré que pour éviter ce phénomène de fissuration des mortiers, il faut les conserver à l'abri de l'humidité dans les premiers temps.

5.3.1.2 À plus long terme sur bétons

Pour évaluer la durabilité de ces matériaux, nous avons décidé de réaliser une campagne d'essais pour déterminer les résistances en compression de béton jusqu'à 180 jours. En effet, l'objectif était de vérifier l'absence de baisse de résistance à long terme. Trois bétons, conservés dans l'eau à $20 \pm 2^\circ C$, ont été testés : B200-62, B280-63 et B366-64. Ils ont été fabriqués en utilisant le CSA2. Les éprouvettes réalisées sont cylindriques, de dimensions

($\phi 16\text{cm} \times h 32\text{cm}$).

Le béton B366-64 a fissuré entre l'échéance à 1 jour et celle à 7 jours, son évolution n'a donc pas pu être déterminée. Ainsi à 1 jour, sa résistance est de $27,5 \pm 0,5 \text{ MPa}$. Les résistances obtenues pour les deux autres bétons sont représentées sur la Fig. 5.7.



“2” signifie que 2 éprouvettes ont cette valeur de résistance

Les valeurs de résistances en compression des trois éprouvettes du béton B200-62 sont confondues à 1 jour

FIG. 5.7 – Résistances en compression de chaque éprouvette de béton entre 1 et 180 jours

Sur cette figure, les valeurs obtenues pour chaque mesure sont indiquées.

Les bétons présentent des résistances à 1 jour élevées, supérieures à 30 MPa . Le béton B280-63 n'évolue plus que faiblement à partir de 7 jours et se stabilise à 28 jours, hormis pour l'une des éprouvettes qui à 180 jours présente une résistance plus faible. Le béton B200-62 présente une résistance à 7 jours plus faible qu'à 1 jour, néanmoins celles-ci étant du même ordre de grandeur, elles sont considérées comme équivalentes. Ainsi, B200-62 évolue jusqu'à 90 jours. Cela peut être dû à sa plus forte proportion de bélite, son rapport n étant plus faible. Cette phase minérale, par son hydratation lente et tardive, peut influencer sur les résistances. Le béton B280-63 présente des résultats dispersés à 180 jours, des essais à plus long terme sont en cours pour vérifier cela.

Ainsi, le béton avec le rapport n le plus important a un développement de sa résistance en compression plus important au jeune âge que l'autre. Par la suite, les valeurs atteintes par les deux bétons sont équivalentes. Les évolutions se stabilisent à 28 jours, ce qui confirme l'importance des études au jeune âge pour ces matériaux.

Les valeurs obtenues sont inférieures à celles de la gamme des bétons hautes performances. Néanmoins comme nous l'avons vu précédemment, l'augmentation du rapport n peut permettre d'augmenter les résistances à 28 jours, dans la mesure où l'on se limite à des bétons sans expansion. De plus, cette étude confirme les résistances élevées au jeune âge, supérieures à 30 MPa à 1 jour.

5.3.2 Influence couplée du rapport n et du taux d'alcalins sur la résistance en compression

Pour déterminer l'influence du rapport n et du taux d'alcalins sur la résistance en compression des mortiers, neuf compositions de mortiers ont été testées. Ces essais ont été menés en collaboration avec le LREP du Bourget, sous la direction de Catherine Mallet pour le LREP. Les valeurs du rapport n et du taux d'alcalins que nous avons étudiées sont indiquées dans le Tab. 5.10.

Rapport n	2,00	2,80	3,66
Taux d'alcalins	0%	0,2%	0,4%

TAB. 5.10 – Valeurs étudiées du rapport n et du taux d'alcalins

Ces mortiers sont fabriqués à partir du CSA2, avec un rapport e/l de 0,70. Ils sont conservés après leur gâchage 48 heures en moule à 25°C, dans une enceinte saturée en humidité. Après le démoulage, ils sont immergés jusqu'au test.

L'évolution des résistances obtenues pour ces mortiers est représentée sur la Fig. 5.8.

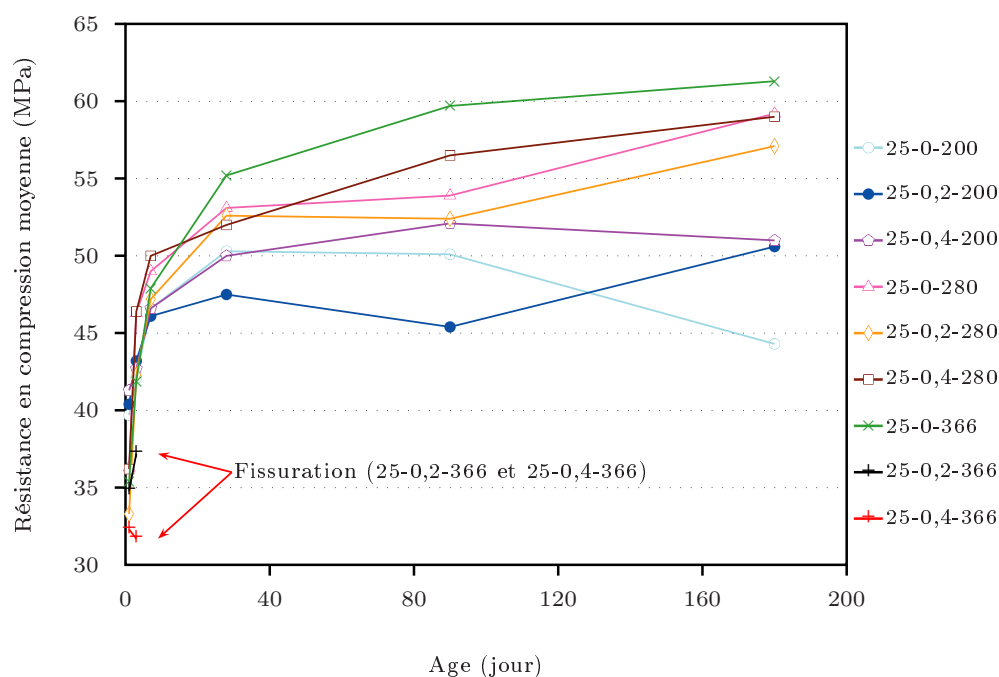


FIG. 5.8 – Résistances en compression des mortiers entre 1 et 180 jours, démoulés à 48h, avec un rapport e/l de 0,70

D'après ces résultats, les résistances en compression des mortiers sont élevées au jeune âge (entre 30 et 40 MPa à 1 jour). Les résistances les plus importantes sont mesurées sur les mortiers formulés sans excès de gypse. À cette quantité de gypse ajouté, l'influence des alcalins est limitée : écart de 3 MPa pour un ajout de 0,4% d'alcalins.

Les mortiers de rapport $n > 2$ ont une résistance plus faible à 1 jour, néanmoins par la suite, ils atteignent des résistances plus élevées que les mortiers avec $n = 2$ (hormis pour les mortiers qui fissurent). Pour le mortier 25-0-366, une chute des résistances est constatée entre 90 et 180 jours. Cependant d'après l'étude présentée dans le paragraphe 5.3.3 sur

cette même composition, une augmentation de 3MPa est mesurée entre 28 et 180 jours. La baisse de résistance observée dans la présente étude n'est donc pas expliquée, il peut s'agir d'une erreur expérimentale.

L'ajout d'alcalins aux mortiers de rapport $n=3,66$ se traduit par une forte instabilité.

Ainsi, augmenter le rapport n permet d'augmenter les résistances en compression à long terme. Cependant, cette augmentation de n est limitée par le risque pour ces mortiers de fissurer. Néanmoins, en prenant des précautions de conservation du matériau (notamment en augmentant sa durée de conservation en moule), il est possible d'obtenir un matériau stable avec de bonnes résistances en compression.

5.3.3 Influence couplée du rapport n , du taux d'alcalins et de la température sur la résistance en compression

L'influence du rapport n , du taux d'alcalins et de la température sur les résistances en compression a été étudiée pour les mortiers dont les évolutions dimensionnelles ont été présentées dans le paragraphe 3.4. Ainsi les mortiers sont fabriqués avec le CSA2, un rapport $e/l=0,70$ et un rapport n compris entre 2,00 et 3,66. Après leur fabrication, les mortiers sont conservés 48 heures dans une enceinte humide à 25°C , 45°C ou 65°C . Par la suite, ils sont stockés dans l'eau à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'au test. Les résistances ont été mesurées à deux échéances : 28 et 180 jours.

Les valeurs de résistances en compression obtenues pour les différents mortiers sont présentées sur la Fig. 5.9.

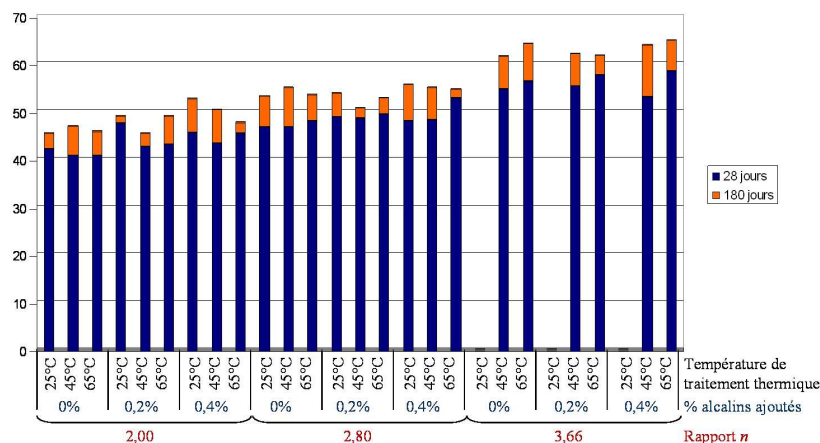


FIG. 5.9 – Résistances en compression des mortiers à 28 et 180 jours, démoulées à 48 heures après un traitement thermique

Les résistances en compression augmentent avec l'augmentation du rapport n . À 28 jours, tous les mortiers ont des résistances supérieures à 40MPa , hormis les trois mortiers ayant fissurés dans les premiers jours : M366-70 avec 0%, 0,2% et 0,4% d'alcalins à une température de 25°C . À 180 jours, ils ont quasiment tous une résistance en compression supérieure à 50MPa .

Ces résultats ont été exploités par la méthode des plans d'expériences présentée dans le paragraphe 3.4.2.2.

Pour cette étude, les trois facteurs sont donc la température (notée A), le taux d'alcalins ajouté (noté B) et le rapport n (noté C). Les réponses étudiées sont les résistances en compression à 28 et 180 jours. Pour déterminer l'influence des différents facteurs ainsi que de leurs interactions sur les résistances, les valeurs F ont été calculées. Elles sont représentées sur la Fig. 5.10.

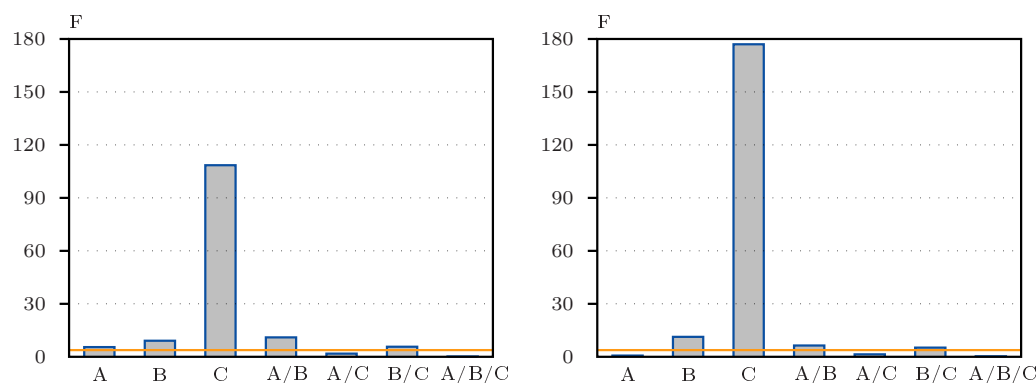


FIG. 5.10 – Importance des facteurs et de leurs interactions sur la résistance en compression à 28 jours (à gauche) et à 180 jours (à droite)

Le nombre de degrés de liberté du résidu de ce modèle étant de l'ordre de 130, les facteurs et interactions qui ont une valeur F supérieure à 3,8 sont jugés significatifs. L'effet majeur sur la résistance est attribué au rapport n . La température qui influe légèrement sur la résistance à 28 jours n'influe plus à 180 jours. Pour le taux d'alcalins, les interactions température - taux d'alcalins et taux d'alcalins - rapport n influent de la même manière au cours du temps.

Les résistances ont également été modélisées à partir des résultats obtenus. Comme expliqué dans le paragraphe 3.4.2.2, ces modèles utilisent des variables centrées et réduites. Ainsi, la constante correspond à la résistance moyenne et les coefficients rendent compte de l'importance des variables. Les modèles obtenus correspondent aux éq. (5.4) et (5.5).

$$\begin{aligned}
 \text{Résistance en compression 28j} = & +49,3 - 0,6A + 0,4B + 5,9C \\
 & +0,3AB + 1,4AC - 0,8BC \\
 & +1,7A^2 - 1,3B^2 \\
 & +1,2A^2B + 1,6AB^2
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Résistance en compression 180j} = & +52,9 - 0,3A + 0,3B + 7,5C \\
 & -1,0AB + 0,7AC - 0,4BC \\
 & +0,5A^2 + 1,4B^2 + 1,1C^2 \\
 & +0,7A^2B + 1,0BC^2
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

Avec

A , la température, pouvant prendre des valeurs comprises entre -1 et +1.

B , le taux d'alcalins, pouvant prendre des valeurs comprises entre -1 et +1.

C , le rapport n , pouvant prendre des valeurs comprises entre -1 et +1.

Ainsi, la résistance en compression de ces mélanges passe d'une valeur moyenne de 49,3MPa à 28 jours à 52,9MPa à 180 jours.

Pour déterminer la pertinence des modèles, le critère "manque d'ajustement" a été calculé comme expliqué dans le paragraphe 3.4.2.2. Celui-ci ainsi que les écart-types des expériences et des modèles sont indiqués dans le Tab.5.11.

	28 jours	180 jours
Écart-type expérimental	5,8	6,5
Écart-type du modèle	2,5	2,3
Probabilité du "manque d'ajustement"	99,6%	13,2%

TAB. 5.11 – Écart-types expérimentaux et du modèle ainsi que probabilité du "manque d'ajustement" du modèle, pour les modèles à 28 et 180 jours

Les modèles pour ces deux échéances sont pertinents puisque le "manque d'ajustement" est supérieur à 10% signifiant que l'ajustement du modèle est insignifiant en comparaison de l'écart-type expérimental.

5.3.4 Conclusion

Les caractéristiques mécaniques de ces matériaux dépendent fortement du rapport n . La température et le taux d'alcalins ont des impacts limités sur les résistances. Dès 1 jour les mortiers sulfoalumineux ont des résistances élevées, supérieures à 30MPa. À 28 jours, la majorité des mortiers se situe dans le domaine des bétons hautes performances. Les résultats de résistances obtenus sur bétons sont cependant plus faibles que ceux sur mortiers, et ne se situent pas dans le domaine des bétons hautes performances.

Une augmentation des résistances est envisageable en augmentant le rapport n , tout en restant dans un domaine compris entre 2,00 et 3,66. Des risques d'instabilité peuvent cependant intervenir pour $n=3,66$. Pour éviter tout risque il est donc préférable d'utiliser un rapport n dont la valeur est comprise entre 2,00 et 2,80 en privilégiant cette dernière valeur, le matériau obtenu sera en effet meilleur d'un point de vue environnemental.

5.4 Comportement de ces matériaux en conditions ambiantes

L'étude présentée dans le paragraphe 3.4 sur l'influence de la température, du taux d'alcalins et du rapport n sur la stabilité dimensionnelle des mortiers a été complétée par la présente étude. En effet, les conditions de conservation qui avaient été utilisées correspondent à des conditions de laboratoire (condition scellée et environnement humide). Nous avons donc conservé ces mêmes mortiers en conditions ambiantes, c'est-à-dire à une température de $20\pm 2^\circ\text{C}$ et une humidité relative comprise entre 50 et 80%, et nous avons suivi leur évolution dimensionnelle. Ainsi, 27 compositions ont été réalisées, les valeurs prises par les trois facteurs sont les suivantes

- Température : 25, 45 et 65°C
- Taux d'alcalins ajoutés : 0, 0,2 et 0,4%

– Rapport n : 2,00, 2,80 et 3,66.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Fig. 5.11. Ils correspondent au suivi d'une éprouvette par composition.

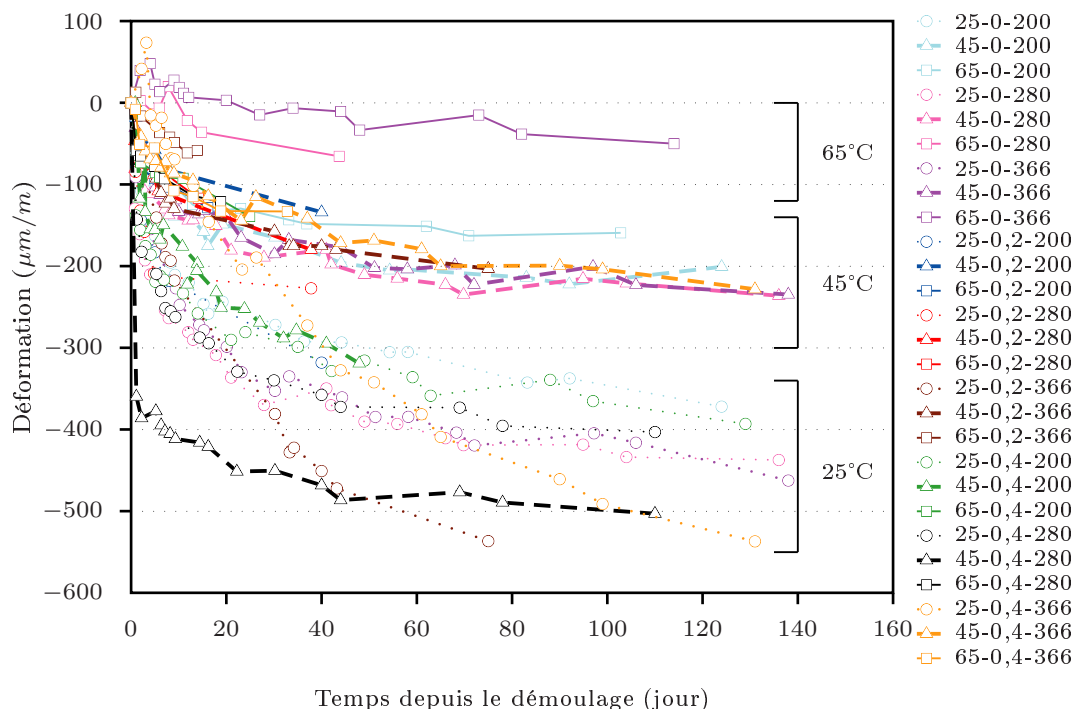


FIG. 5.11 – Déformations des mortiers conservés en conditions ambiantes

Le début des mesures est effectué après le traitement thermique de 48 heures. Selon la température de ce traitement, la déformation est différente. Ainsi, l'augmentation de la température amène à un retrait plus faible. Les compositions ayant eu un traitement à 65°C ont une déformation de l'ordre de -50 à $-140\mu\text{m}/\text{m}$, celles avec une température de 45°C en ont une de l'ordre de -130 à $-320\mu\text{m}/\text{m}$ et celles avec une température de 25°C de l'ordre de -320 à $-540\mu\text{m}/\text{m}$. Selon l'application visée, maintenir le matériau à une température élevée dans les premières heures pourra donc s'avérer intéressant.

5.5 Comportement des aciers dans ces matériaux, vis-à-vis de la corrosion

Les bétons sont employés en construction avec de l'acier pour notamment réaliser des bétons armés. Une étude du risque de corrosion des aciers dans les matériaux à base de CSA est donc nécessaire, afin de vérifier si le pH de ces matériaux permet la passivation de l'acier.

L'acier qui a été étudié correspond à l'acier doux. Nous avons décidé de comparer le comportement de cet acier dans une pâte de CSA avec son comportement dans une pâte à base de ciment Portland CEMI. En effet, la pâte de CEMI est reconnue pour avoir un comportement favorable à l'incorporation d'acier.

5.5.1 Démarche expérimentale

Cette étude sur la corrosion de l'acier doux a fait l'objet d'un stage de master réalisé par Clémence Cauvin au LCPC [43]. Une partie de ses conclusions sont reprises dans ce paragraphe.

Une étude électrochimique a été réalisée sur des pâtes de ciment contenant cet acier. La composition de celui-ci est indiquée dans le Tab. 5.12.

Composition chimique	Acier doux [56]
Carbone	0,04
Silicium	0,12
Manganèse	0,44
Soufre	0,04
Phosphore	0,02
Chrome	0,05
Nickel	0,10
Cuivre	0,33
Molybdène	0,02
Fer	98,84

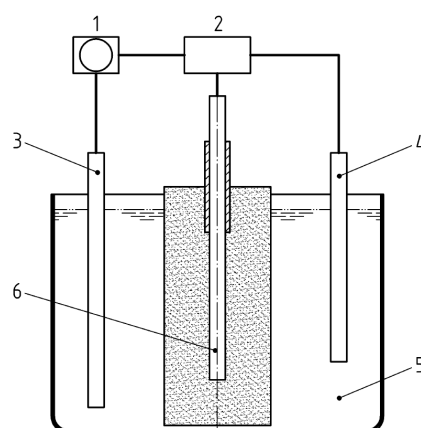
TAB. 5.12 – Composition chimique de l'acier doux en % massique

Cet acier est enrobé dans des pâtes de ciment Portland et sulfoalumineux. La pâte sulfoalumineuse correspond à la pâte P200-60 réalisée avec le CSA2. La pâte Portland correspond à une pâte CEMI.

Pour réaliser l'étude électrochimique, un montage à trois électrodes a été réalisé :

- Une électrode de référence au calomel saturé ($ECS=+0,241V$) dotée d'une allonge de jonction. L'électrolyte de jonction est une solution saturée en nitrate de potassium KNO_3 .
- Une électrode de platine utilisée comme contre électrode.
- Une électrode de travail (armature dans le ciment), préparée selon la norme NF EN 480-14 [10].

Ces électrodes se situent dans une cellule d'essai, représentée sur la Fig. 5.12, maintenue à $20^{\circ}C$ à l'aide d'un bain thermostaté.



- 1 Ampèremètre
- 2 Potentiostat
- 3 Contre-électrode
- 4 Électrode de référence
- 5 Électrolyte
- 6 Électrode de travail

FIG. 5.12 – Disposition de la cellule d'essai [10]

L'électrolyte est réalisée en introduisant des morceaux de pâte de ciment en équilibre ionique dans une solution aqueuse. Cela permet à cette solution représentative de la composition des pâtes de ciment d'assurer le transport ionique et ainsi d'éviter la dissolution des éprouvettes.

Plusieurs méthodes d'essais complémentaires peuvent être utilisées pour déterminer l'aptitude du matériau à corroder l'acier. Deux des méthodes utilisées vont être présentées succinctement.

Mesure du potentiel libre

Le potentiel de corrosion mesuré E_{corr} est lié à l'état de conservation de l'acier dans le béton. Ainsi, la teneur en chlorures dans le béton influe sur ce potentiel en augmentant la conductivité de la solution interstitielle. La carbonatation de l'enrobage a également pour effet d'augmenter la résistance électrique du béton, ce qui va rendre les potentiels plus positifs. Le Tab. 5.13 donne les potentiels de corrosion obtenus pour un béton saturé d'eau, pour un béton mouillé et pour un béton humide.

Béton	Potentiel de corrosion (mV/ECS)
Saturé d'eau, sans oxygène	$-1000 \leq E_{corr} \leq -900$
Mouillé, contaminé par les chlorures	$-600 \leq E_{corr} \leq -400$
Humide, sans chlorures	$-200 \leq E_{corr} \leq +100$

TAB. 5.13 – Intervalles typiques du potentiel de corrosion de l'acier de référence en fonction du béton [58]

Le potentiel de corrosion permet donc de prévoir les risques de corrosion de l'acier. Les valeurs de potentiel en fonction de la probabilité de corrosion sont repris dans le Tab. 5.14.

Probabilité de corrosion	Potentiel de corrosion (mV/ECS)
Faible (<10%)	>-125
Incertain (50%)	$-125 \leq E_{corr} \leq -275$
Élevé (>90%)	<-275

TAB. 5.14 – Risque de corrosion en fonction du potentiel de corrosion [44]

Polarisation dynamique

Le principe de cette méthode consiste à tracer la courbe courant - tension entre $-1,2V/ECS$ et $+1,2V/ECS$ avec une vitesse de balayage de $0,25mV/s$. La courbe obtenue est alors du type de celle représentée sur la Fig. 5.13.

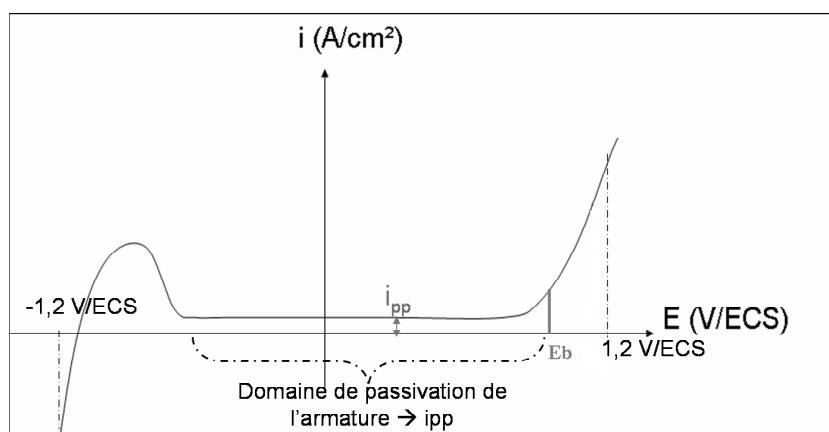


FIG. 5.13 – Variation de la densité de courant partiel anodique d'un métal passivant avec le potentiel

i_{pp} correspond à la densité de courant de l'acier passivé. Le potentiel de transpassivation correspond à E_b . Il caractérise la fin du palier du courant, et donc la fin du domaine passif.

Lorsque E est supérieur à E_b , la densité de courant partiel anodique augmente en raison de la dissolution transpassive. En présence de chlorures, le potentiel de transpassivation est appelé potentiel de piqure.

La vitesse de corrosion est faible lorsque la densité de courant passif (i_{pp}) est faible et le potentiel de transpassivation (E_b) est positif.

5.5.2 Essais de corrosion

Les potentiels d'équilibre

Les potentiels d'équilibre ont été suivis à deux échéances, 1 jour et 1 mois (voir Fig. 5.14).

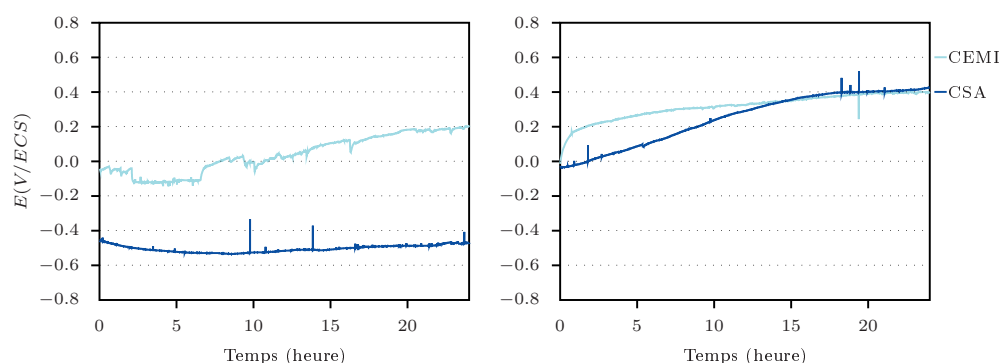


FIG. 5.14 – Suivi du potentiel à 1 jour et 1 mois pour les deux ciments et les deux aciers

À l'échéance de 1 jour, l'armature dans la pâte de CSA n'est pas passivée, contrairement à celle contenue dans la pâte de CEMI. À partir d'un mois, les aciers sont passivés dans les deux pâtes.

Les densités de courant

Les densités de courant obtenues par les deux méthodes de mesures sont présentées dans le Tab. 5.15. La densité de courant est déterminée par la courbe $i = f(E)$. Elle est également déterminée par la polarisation dynamique, indiquée $500mV/ENH$.

Nom	Échéance	$i = f(E)$	$500mV/ENH$
CEM I	1 jour	6,0	0,08
	1 mois	2,0	0,02
	3 mois	4,0	0,516
CSA	1 jour	25,0	84,90
	1 mois	10,0	6,00
	3 mois	5,0	0,20

TAB. 5.15 – Intensités mesurées par les différentes méthodes (en $\mu A/cm^2$)

Les valeurs de l'intensité i correspondent à l'intensité pour laquelle le plateau de corrosion est obtenu. Dès 1 jour, i est faible dans la pâte de CEMI, contrairement à la pâte de CSA. De ce fait, l'acier ne risque pas d'être corrodé dans la pâte de CEMI.

Par la suite, l'intensité mesurée dans la pâte de CSA est du même ordre que celle mesurée dans la pâte de CEMI. La période critique pour la corrosion des aciers dans les pâtes de CSA correspond donc aux premiers jours.

La deuxième méthode consiste à déterminer l'aptitude de l'acier à se passiver. Pour cela, la corrosion de l'acier est provoquée en augmentant le potentiel dans la pâte de ciment. La couche d'oxyde va alors être détruite par la polarisation. Par la suite cette couche se reforme à une vitesse qui dépend du milieu. Celle-ci est déterminée en suivant l'évolution de l'intensité jusqu'au retour à l'équilibre de l'éprouvette. Ainsi, plus i est important, plus le métal a des difficultés à se repassiver.

Les résultats obtenus indiquent que l'acier de la pâte CEMI a une aptitude plus importante à se repassiver que l'acier dans la pâte CSA. En effet, à 1 jour l'intensité mesurée pour

la pâte CSA est importante. L'acier de cette pâte atteint plus tardivement un potentiel correspondant à la passivation du métal.

5.5.3 Conclusion sur la corrosion

La comparaison entre le CEM I qui est un ciment pouvant être utilisé dans la fabrication des bétons armés et le CSA a permis d'établir les conditions d'utilisation du CSA avec l'acier.

L'acier se corrode dans les premiers temps, lorsqu'il est introduit dans des pâtes de CSA. Par la suite, celui-ci se passive. Donc malgré la corrosion des armatures en acier doux dans les pâtes de CSA dans les premiers temps, cette corrosion ne progresse pas par la suite.

Néanmoins deux conditions sont nécessaires à la corrosion des aciers, la présence d'eau et d'air. Pour s'affranchir de la corrosion des aciers dans les matériaux CSA, il est donc nécessaire de conserver ces matériaux à l'abri de l'air dans les premiers temps. Pour connaître la durée nécessaire à cet isolement, il convient de faire une étude supplémentaire.

5.6 Conclusion

Les caractéristiques étudiées dans ce chapitre permettent de mieux définir les domaines d'utilisation possible de ces matériaux.

Plusieurs applications peuvent donc être envisagées pour les bétons de CSA. Celles-ci sont listées :

- Préfabrication : le matériau peut être maintenu en moule pendant un temps variable et ainsi permettre sa stabilisation. On met alors à profit le temps de prise relativement rapide.
- Éléments de petits volumes : l'exothermie importante de ces matériaux ne permet pas d'envisager à ce stade la réalisation de pièces massives ($600 < Q < 700 \text{ J/g}$ d'après Nguyen [100]).
- Bétons architectoniques : la teinte du CSA s'éloigne du gris habituel du béton Portland.
- Réparations urgentes (de chaussées par exemple) : dans ce cas le CSA peut être utilisé pour les mêmes applications que le ciment alumineux.

Conclusion et perspectives

Les systèmes clinker sulfoalumineux - gypse ont retrouvé un gain d'intérêt dans le cadre du développement de nouveaux produits cimentaires plus respectueux de l'environnement. En effet, comme cela a été expliqué dans le chapitre 1 sur la bibliographie, le clinker sulfoalumineux (CSA), durant sa fabrication, dégage de l'ordre de 10% de moins de CO_2 et exige de l'ordre de 16% d'énergie en moins que le clinker Portland. De plus l'ajout de gypse permet d'améliorer cet impact environnemental ainsi que d'envisager la valorisation de sous-produits industriels comme le phosphogypse. Cependant, ces mélanges, pour certaines proportions des deux constituants, conduisent à des matériaux fissurants.

Le premier objectif de ce travail a ainsi consisté à définir expérimentalement les domaines de comportements dimensionnels des systèmes clinker sulfoalumineux-gypse, en recherchant les paramètres exogènes les plus influents.

Pour répondre à cet objectif, nous avons mesuré le retrait-gonflement de différents matériaux préparés avec des proportions variables de CSA et de gypse, en faisant varier les conditions de vieillissement. Nous avons alors établi que le gonflement intervenait lorsque le matériau est au contact de l'eau dès son jeune âge. Les matériaux stables d'un point de vue dimensionnel s'obtiennent dans un domaine du rapport, n , du nombre de moles de gypse à celui de la yeelite compris entre 2,00 à 3,66. Pour accroître ce domaine, nous avons mis en évidence qu'il était nécessaire de maintenir les matériaux à l'abri de tout contact avec l'eau liquide dans les premiers jours. Dans le domaine des matériaux stables, les résistances les plus élevées à long terme sont obtenues pour les plus forts taux de gypse ajouté ($n=3,66$). Il est donc préférable de rajouter une quantité de gypse la plus importante possible, quand la stabilité dimensionnelle le permet, car, les performances mécaniques et environnementales sont améliorées simultanément.

L'ettringite étant l'hydrate principal des matériaux sulfoalumineux, nous avons déterminé l'influence de la température et du taux d'alcalins sur leur stabilité, à l'instar des études menées sur le phénomène de réaction sulfatique interne (RSI) conduisant à la formation différée d'ettringite. Contrairement au phénomène de RSI, nous avons mis en évidence un effet bénéfique de la température sur la stabilité dimensionnelle. Cet effet peut s'expliquer, dans le domaine de température étudié (25°C à 65°C), par une augmentation du degré d'hydratation avant le contact avec de l'eau liquide. Comme nous l'avons montré, la durée de maintien des matériaux à l'abri de l'humidité influe favorablement sur leur sta-

bilité, ce dernier résultat confirme que la connaissance du degré d'hydratation au moment où le matériau est mis au contact d'eau liquide est un paramètre important pour la maîtrise de la fissuration. Nous avons également montré que le taux d'alcalins avait finalement une influence négligeable sur le gonflement. Celui-ci accélère le gonflement uniquement pour les matériaux présentant déjà des risques importants de gonflement.

En réunissant les conditions favorables, les systèmes CSA-gypse peuvent être utilisés avec des proportions de gypse relativement importantes, correspondant à $n=3,66$, soit entre 30% et 32% de gypse ajouté pour nos CSA.

Le deuxième objectif de ce travail était de déterminer le mécanisme réactionnel d'hydratation en fonction des proportions de gypse et de formuler des hypothèses quant à l'origine du gonflement.

Différents matériaux à base de CSA et de gypse, dans différentes proportions, ont été caractérisés en utilisant plusieurs techniques expérimentales comme la diffractométrie des rayons X et la résonance magnétique nucléaire. À partir des résultats obtenus par ces méthodes, le déroulement de l'hydratation a été établi. Lorsque la quantité de gypse est faible, *i.e.* pour $n < 2$, la yeelite se hydrate sous forme de l'ettringite, du monosulfoaluminate et de la gibbsite. La diminution du rapport molaire n entraîne une formation plus importante de monosulfoaluminate au détriment de l'ettringite. Cette hydratation est responsable d'un phénomène de gonflement continu dans le temps, sur des périodes pouvant aller jusqu'à plusieurs années. Pour des proportions de gypse plus importantes (rapport molaire $n \geq 2,00$), la yeelite se hydrate avec le gypse pour former de l'ettringite et de la gibbsite. Cette réaction est très rapide, beaucoup plus rapide que l'hydratation de la deuxième phase principale du clinker, la bélite. L'augmentation du rapport n va amener à des proportions plus importantes de yeelite hydratée à un plus jeune âge. Néanmoins dans ce cas, malgré une hydratation importante dans les toutes premières heures, l'hydratation va se poursuivre sur des périodes plus longues (de l'ordre de quelques jours).

Les résultats de cette étude nous ont également permis de mettre en avant l'absence d'effet du milieu de conservation sur l'hydratation. En effet, la même quantité d'hydrates et la même cinétique d'hydratation sont observées que les matériaux soient conservés en environnement humide ou en condition scellée.

Suite à ces résultats, nous avons donc déterminé que le gonflement n'était pas d'origine chimique. Celui-ci est donc d'origine physique et lié à la présence d'eau. Deux types de pression peuvent conduire à de l'expansion macroscopique : la pression de cristallisation et la pression osmotique. Ainsi, dans un premier temps, l'hydratation rapide de la yeelite conduirait à un remplissage important du réseau poreux par l'ettringite. Par la suite (dans les premières heures de l'hydratation) lorsque les matériaux sont placés dans un environnement humide, le réseau poreux va se remplir d'eau ; au contraire, en condition scellée, le réseau poreux ne contiendra que de l'eau résiduelle. La poursuite de l'hydratation du matériau dans les jours suivants, alors que celui-ci est durci, serait donc responsable de pressions. Celle de cristallisation peut être provoquée par la croissance de l'ettringite et de la gibbsite, néanmoins quel que soit le milieu cette croissance est visible, contrairement au gonflement. La pression osmotique quant à elle peut être induite par la croissance d'hydroxyde d'aluminium. À ce stade, nous ne pouvons donc pas conclure sur la raison physique expliquant le gonflement, seules ces pistes peuvent être indiquées.

Ces deux objectifs devaient par la suite nous amener à proposer des utilisations possibles pour ces matériaux.

Nous avons pour cela déterminé des caractéristiques supplémentaires : l'influence de

différents paramètres sur la rhéologie, le moment de transition liquide - solide, les résistances en compression, le comportement des mortiers en conditions ambiantes et le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion dans ces matériaux.

Ainsi, les matériaux à base de clinker sulfoalumineux et de gypse présentent un temps de mise en œuvre court, avec une transition liquide-solide intervenant dans la première heure. Les résistances obtenues sont importantes au jeune âge et continuent d'évoluer dans le temps mais faiblement de 7 à 28 jours. Selon la température de maintien des mortiers dans les premières heures de leurs hydratations, ceux-ci présentent des retraits de $-50\mu m/m$ à $-500\mu m/m$. Dans un premier temps, l'acier inséré dans ces matériaux risque de se corroder puis la corrosion ne va plus progresser. Une possibilité pour éviter cette corrosion des premiers jours consiste à conserver le matériau à l'abri de l'air.

Suite à l'ensemble de ces résultats, nous avons proposé plusieurs utilisations possibles. Ainsi, les bétons CSA-gypse peuvent être utilisés en préfabrication, également pour la fabrication d'éléments de petits volumes, en tant que bétons architectoniques ou encore pour des réparations urgentes.

Plusieurs aspects restent à approfondir.

Nous avons déterminé qu'avec des durées importantes d' "isolement" du matériau, nous améliorons son comportement. Néanmoins, dans la pratique ces durées ne sont pas envisageables pour l'utilisation en construction. La durée minimale pendant laquelle les matériaux avec des ajouts de gypse importants doivent être conservés à l'abri d'eau liquide doit donc être établie.

L'étude de l'hydratation nous a permis de conclure que les phénomènes de gonflement n'étaient pas dus à une différence de quantité ou de nature des hydrates. Des caractéristiques physiques non étudiées au cours de cette thèse peuvent avoir un impact déterminant, la porosité notamment.

Pour confirmer l'utilisation possible d'acier dans les bétons CSA, une étude supplémentaire sur la corrosion de ces aciers doit être menée. En effet, pour que la corrosion ait lieu, l'acier doit être au contact de l'air ou de l'eau. Dans ce sens nous avons conclu qu'en empêchant le matériau d'être au contact de l'air dans les premiers jours, nous pourrions éviter la corrosion de l'acier. Néanmoins, il reste à définir la durée de ce maintien en condition scellée.

Nous nous sommes uniquement intéressés au système CSA-gypse. Des études du même type pourrait donc être envisagées sur des systèmes ternaires contenant du clinker Portland. L'apport de sulfates par l'anhydrite, au lieu du gypse, peut également être envisagé afin de vérifier si la source de sulfates influe sur l'hydratation.

Bibliographie

- [1] AFNOR. *NF P18-400, Norme : Bétons - Moules pour éprouvettes cylindriques et prismatiques*, Décembre 1981.
- [2] AFNOR. *NF P18-423, Norme : Bétons - Mise en place par piquage*, Décembre 1981.
- [3] AFNOR. *NF P18-855, Norme : Essai de perméabilité aux liquides sur éprouvettes à surface sciée (Produits spéciaux destinés aux constructions en béton hydraulique - Produits ou systèmes de produits à base de liants hydrauliques ou de résines synthétiques destinés aux réparations de surface du béton durci)*, nov. 1992.
- [4] AFNOR. *NF P15-433, Norme : Méthodes d'essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement*, Février 1994.
- [5] AFNOR. *NF EN12350-2, Norme : Essai pour béton frais - Partie 2 : essai d'affaissement*, Décembre 1999.
- [6] AFNOR. *NF EN197-1, Norme : Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*, Février 2001.
- [7] AFNOR. *NF EN12390-3, Norme : Essai pour béton durci - Partie 3 : résistance à la compression des éprouvettes*, Février 2003.
- [8] AFNOR. *NF EN1990, Norme : Eurocodes structuraux - Base de calcul des structures*, Mars 2003.
- [9] AFNOR. *NF EN 196-1 Méthodes d'essais des ciments Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques*, avril 2006.
- [10] AFNOR. *NF EN 480-14, Norme : Adjuvant pour béton, mortier et coulis - Méthodes d'essais - Partie 14 : détermination de l'effet sur la tendance à la corrosion de l'acier pour l'armature au moyen d'un essai électrochimique potentiostatique*, Décembre 2006.
- [11] AFNOR. *NF EN 445, Norme : Coulis pour câble de précontrainte - méthode d'essais*, Décembre 2007.
- [12] A. Alaoui, A. Feraille, V.H. N'Guyen, T. Desbois, A. Dimassi, L. Iraqi, and A. Steckmeyer. Le clinker sulfo-alumineux. Technical report, ENPC-LCPC, 2007.
- [13] A. Alaoui, A. Feraille, A. Steckmeyer, and R. Le Roy. New cements for sustainable development. In *Proceedings of the 12th ICCI*, Canada, July 2007.
- [14] M.M. Ali, R. Bhargava, and S. Ahluvalia. Hydration characteristics of magnesia assimilated sulfoaluminate - belite cement. In *10th ICCI*, Göteborg, 1997.

- [15] M. Andac and F.P. Glasser. Microstructure and microchemistry of calcium sulfoaluminate cement. In S. Diamond at al., editor, *Mater. Res. Soc. Symp.*, volume 370, pages 135–142, Pittsburgh PA, 1995.
- [16] M. Andac and F.P. Glasser. Pore solution composition of calcium sulfoaluminate cement. *Advances in Cement Research*, 11(1) :23–26, Jan 1999.
- [17] F.R. Andriolo and B.C. Sgarboza. The use of pozzolans from calcined clays in preventing excessive expansion due to alkali-silica in some brazilian dams. In *Proceedings of the 7th international conference of AAR*, pages 66–70, New Jersey, 1986.
- [18] A.H. Asbridge, C.L. Page, and M.M. Page. Effects of metakaolin, water/binder ratio and interfacial transition zones on the microhardness of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 32 :1365–1369, 2002.
- [19] Association Française de Génie Civil. *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages*, Juillet 2004.
- [20] ASTM. *ASTM C1666/C1666M-08, Norme : Standard specification for alkali resistant (AR) glass fiber for GFRC and Fiber-reinforced concrete and cement*.
- [21] ASTM. *ASTM D5370-06, Norme : Standard specification for pozzolanic blended materials in construction applications*.
- [22] M. Atkins, D. Macphee, A. Kindness, and F.P. Glasser. Solubility properties of ternary and quaternary compounds in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system. *Cement and Concrete Research*, 21 :991–998, 1991.
- [23] V. Baroghel-Bouny. Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Technical report, LCPC, 1994.
- [24] V. Baroghel-Bouny and A. Kheirbek. Effect of mix-parameters on autogenous deformations of cement pastes - microstructural interpretations. In *Proceedings of the international RILEM workshop on shrinkage of concrete shrinkage*, Paris, France, october 2000.
- [25] I. Baur, P. Keller, D. Mavrocordatos, B. Wehrli, and C.A. Johnson. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34 :341–348, 2004.
- [26] W. Belhak and R. Le Roy. Pistes d’innovation dans les ponts par intégration d’objectifs environnementaux au stade de la conception. In *Journées ouvrages d’art 2009*, St Brieuc, Juin 2009.
- [27] I. Beretka, L. Santoro, N. Sherman, and G. L. Valenti. Synthesis and properties of low energy cements based on $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$. In *Proceedings 9th Int. Congr. Chem. Cem*, volume III, New Delhi, 1992.
- [28] J. Beretka, R. Cioffi, M. Marroccoli, and G. L. Valenti. Energy-saving cements obtained from chemical gypsum and other industrial wastes. *Waste Management*, 16(1-3) :231 – 235, 1996.
- [29] J. Beretka, B. de Vito, L. Santoro, N. Sherman, and G.L. Valenti. Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process wastes. *Cement and Concrete Research*, 23(5) :1205–1214, 1993.

- [30] J. Beretka, M. Marroccoli, N. Sherman, and G. L. Valenti. The influence of $C_4A_3\bar{S}$ content and W/S ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements. *Cement and Concrete Research*, 26(11) :1673–1681, nov 1996.
- [31] G. Bernardo, A. Telesca, and G.L. Valenti. A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages. *Cement and Concrete Research*, 36 :1042–1047, Feb 2006.
- [32] N. Billong, U.C. Melo, D. Njopwouo, F. Louvet, and J.P. Bonnet. Effect of mixture constituents on properties of slaked lime-metakaolin-sand mortars containing sodium hydroxide. *Cement and Concrete Composites*, 2009.
- [33] S. Garcia Boivin. *Retrait au jeune âge du béton. Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène*. PhD thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- [34] L. Bouhaya, R. Le Roy, and A. Feraille-Fresnet. Simplified environmental study on innovative bridge structure. *Environ. Sci. Technol.*, 43 :2066–2071, 2009.
- [35] C. Boulay. Quelques pièges à éviter lors de la détermination de la résistance et du module en compression sur cylindres de béton. In *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 220, pages 63–74. LCPC, 1999.
- [36] P.W. Brown and J.V. Bothe Jr. The stability of ettringite. *Adv. in Cement Research*, 18(5) :47–63, 1993.
- [37] T.J. Brown, L.E. Hatherington, S.D. Hannis, T. Bide, A.J. Benham, N.E. Idoine, and P.A.J. Lusty. *World mineral production 2003-07*. British geological survey, 2009.
- [38] X. Brunetaud. *Étude de l'influence de différents paramètres et de leurs interactions sur la cinétique et l'amplitude de la réaction sulfatique interne au béton*. PhD thesis, École Centrale des Arts et Manufactures Paris, Décembre 2005.
- [39] X. Brunetaud, L. Divet, and D. Damidot. Impact of unrestrained delayed ettringite formation-induced expansion on concrete mechanical properties. *Cement and Concrete Research*, 38 :1343–1348, 2008.
- [40] A. Capmas. Physique, chimie et mécanique des matériaux cimentaires : Béton et environnement. In *Ecole thématique CNRS/ATILH*, 2003.
- [41] X. Carrier, E. Marceau, J.F. Lambert, and M. Che. Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions - 1. alumina chemical weathering studied as a function of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308 :429–437, 2007.
- [42] F. Cassagnabère, G. Escadeillas, and M. Mouret. Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete. *Construction and Building Materials*, 23 :775–784, 2009.
- [43] C. Cauvin. *Étude de la corrosion des aciers dans de nouveaux bétons*. Master's thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris, 2009.
- [44] T. Chaussadent and Roy. *Étude de la corrosion dans les matériaux cimentaires à base de laitier*. Technical report, LCPC, Octobre 2006. Rapport non publique - Contrat LCPC-Holcim.

- [45] CIMbéton. *La durabilité des bétons - T48*, collection technique cimbéton edition, 2004.
- [46] B.A. Clark and P.W. Brown. The formation of ettringite from monosubstituted calcium sulfoaluminate hydrate and gypsum. *Journal Am Ceram Soc*, 10(28) :2900–2905, 1999.
- [47] B.A. Clark and P.W. Brown. The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds part ii. *Cement and Concrete Research*, 30 :233–240, 2000.
- [48] European Commission. Energy technology in the cement industrial sector. Technical Report Final report contract n°XVII/4.1000/E/91, Commission of the European communities directorate-general for energy, September 1993.
- [49] C. Cau Dit Coumes, S. Courtois, S. Peysson, J. Ambroise, and J. Pera. Calcium sulfoaluminate cement blended with OPC : A potential binder to encapsulate low-level radioactive slurries of complex chemistry. *Cement and Concrete Research*, 39 :740–747, 2009.
- [50] D. Damidot and F. P. Glasser. Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 50°C and 85°C. *Cement and Concrete Research*, 22(6) :1179–1191, 1992.
- [51] D. Damidot and F. P. Glasser. Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C and the influence of Na_2O . *Cement and Concrete Research*, 23(1) :221–238, jan 1993.
- [52] M. Deng and M. Tang. Formation and expansion of ettringite crystals. *Cement and Concrete Research*, 24 :119–126, 1994.
- [53] L. Divet. Les réactions sulfatiques internes du béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée d'ettringite. Technical report, Études et recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Decembre 2001.
- [54] L. Divet. *Cours : Rappel sur les ciments - Magistère Matériaux 3^{eme} année Université Rennes 1*. LCPC, Décembre 2005.
- [55] R. Dron and F. Brivot. Contribution à l'étude du gonflement ettringitique. Technical report, LCPC, 1985.
- [56] E. Duroudier-Blactot. *Étude des paramètres de durabilité des aciers de précontrainte dans les coulis de ciment ségrégés*. PhD thesis, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Avril 2008.
- [57] Économie et Géographie. n°217, sept 1989.
- [58] B. Elsener, C. Andrade, J. Gulikers, R. Polder, and M. Raupach. Half-cell potential measurements - potential mapping on reinforced concrete structures - rilem tc 154 emc. *Materials and Structures*, 36 :461–471, 2003.
- [59] G. Escadeillas, J.E. Aubert, M. Segerer, and W. Prince. Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars. *Cement and concrete research*, 37 :1445–1452, 2007.

- [60] C. Famy, K.L. Scrivener, A. Atkinson, and A.R. Brough. Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars. *Cement and Concrete Research*, 31 :795–803, 2001.
- [61] R.J. Flatt and G.W. Scherer. Thermodynamics of crystallisation stresses in def. *Cement and Concrete Research*, 38 :325–336, 2008.
- [62] Ciments français, editor. *La fabrication du ciment*. Eyrolles, septembre 1993.
- [63] E. Gartner. Industrially interesting approaches to "low CO₂" cements. *Cement and Concrete Research*, 34 :1489–1498, 2004.
- [64] E. Gartner and K. Quillin. Low CO₂ cement based on calcium sulfoaluminates. In *International conference on sustainability in the cement and concrete industry*, Lillehammer, September 2007.
- [65] H.Y. Ghorab, D. Heinz, U. Ludwig, T. Meskendahl, and A. Wolter. On the stability of calcium aluminate sulphate hydrates in pure systems and in cements. In *Proceedings of the 7th international congress on cement chemistry*, pages 496–503, Paris, France, 1980.
- [66] H.Y. Ghorab and E.A. Kishar. Stability of the calcium sulfoaluminate hydrates in aqueous solutions. In *8th international congress of the chemistry of cement*, pages 104–109, Rio de Janeiro, Brazil, 1986.
- [67] F.P. Glasser, A. Kindness, and S.A. Stronach. Stability and solubility relationships in afm phases. part i. chloride, sulfate and hydroxide. *Cement and Concrete Research*, 29 :861–866, Feb 1999.
- [68] F.P. Glasser and L. Zhang. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions. *Cement and Concrete Research*, 31 :1881–1886, 2001.
- [69] M.J. Gonzalez and J.G. Navarro. Assessment of the decrease of CO₂ emissions in the construction field through the selection of materials : Practical case and study of three houses of low environmental impact. *Building and Environment*, 41(7) :902–909, July 2006.
- [70] J. Goupy and L. Creighton. *Introduction aux plans d'expériences*. Dunod, 4^{ème} édition, Avril 2009.
- [71] A. Guerrero, S. Goni, and V.R. Allegro. Effect of temperature on the durability of class c fly ash belite cement in simulated radioactive liquid waste : synergy of chloride and sulphate ions. *Journal of Hazardous Materials*, 165 :903–908, 2009.
- [72] A. Guerrero, S. Goni, and V.R. Allegro. Resistance of class C fly ash belite cement to simulated sodium sulphate radioactive liquid waste attack. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3) :1250–1254, January 2009.
- [73] L. Guillou and C. Pauron. Étude des propriétés du clinker sulfo-alumineux pour son application dans le domaine de la sculpture. Master's thesis, ENPC, 2008.
- [74] G. Habert, N. Choupay, J.M. Montel, D. Guillaume, and G. Escadeillas. Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*, 38 :963–975, 2008.

- [75] G. Habert and N. Roussel. Study of two concrete mix-design strategies to reach carbon mitigation objectives. *Cement and Concrete Research*, 31 :397–402, 2009.
- [76] F. Hanic, I. Kapralik, and A. Gabrisova. Mechanism of hydration reactions in the system $C_4A_3S-cS-CaO-H_2O$ referred to hydration of sulfoaluminate cements. *Cement and Concrete Research*, 19 :671–682, 1989.
- [77] K. Ikeda. Cement along the join $C_4A_3\bar{S}$ over bar C_2S . In *7th ICCR*, pages 31–36, Paris, 1980.
- [78] Institut de l'énergie et de l'environnement de la Francophonie. *Le diagnostic énergétique d'une cimenterie*.
- [79] I. Janotka and L. Krajci. An experimental study on the upgrade of sulfoaluminate-belite cement systems by blending with portland cement. *Advances in Cement Research*, 11 :35–41, 1999.
- [80] I. Janotka, L. Krajci, A. Ray, and S.C. Mojumdar. The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate-belite cement with portland cement. *Cement and Concrete Research*, 33 :489–497, 2003.
- [81] I. Kaprálik and F. Hanic. Phase relations in the subsystem of the system referred to hydration of sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research*, 19(1) :89–102, jan 1989.
- [82] V. Kasselouri, P. Tsakiridis, and Ch. Malami. A study on the hydration products of a non-expansive sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research*, 25(8) :1726–1736, 1995.
- [83] J.M. Khatib, S. Sabir, and S. Wild. *Concrete for environmental enhancement and protection*, chapter Some properties of MK paste and mortar. London Spon Press, r.k. dhir and t.d. dyer edition, 1996.
- [84] D. Knoefel and J.F. Wang. Properties of three newly developed quick cements. *Cement and Concrete Research*, 24(5) :801–812, 1994.
- [85] Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. *Méthode d'essai des lpc n°58 Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons - 58.3 : Détermination de l'état d'hydratation du ciment dans les pâtes de ciment durcies par microscopie électronique à balayage*, techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées edition, Février 2002.
- [86] Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. *Méthode d'essai des lpc n°66 Réactivité d'un béton vis-à-vis d'une réaction sulfatique interne - Essai de performance*, techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées edition, Septembre 2007.
- [87] S. Laldji and A. Tagnit-Hamou. Properties of ternary and quaternary concrete incorporating new alternative cementitious material. *ACI Materials Journal*, 103(2) :83–89, 2006.
- [88] S. Laldji and A. Tagnit-Hamou. Glass frit for concrete structures : a new, alternative cementitious material. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 34(7) :793–802, 2007.

- [89] Wang Lan and F.P. Glasser. Hydration of calcium sulphoaluminate cements. *Advances in Cement Research*, 8(31) :127–134, july 1996.
- [90] K. Lang and Z. Sauman. Study on the chemism of fast setting sulphoaluminate cements (in czech). *Silikaty*, 32 :79–84, 1988.
- [91] R. Linder. *Les plans d'expériences*. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, collection du laboratoire central des ponts et chaussées edition, 2005.
- [92] F. Louvet. *Les bétons - Bases et données pour leur formulation*, chapter 14 : Introduction aux plans d'expériences appliqués à la formulation des bétons, pages 411–470. Eyrolles, association technique de l'industrie des liants hydrauliques edition, 1996.
- [93] P.K. Mehta. Stability of ettringite on heating. *Journal of the american ceramic society*, 52 :55–56, 1972.
- [94] P.K. Mehta. Investigations on energy-saving cements. *World Cement Technology*, May 1980.
- [95] A.E. Moore and H.F.W Taylor. Crystal structure of ettringite. *Acta Crystallographica*, 26(4) :386–393, 1970.
- [96] P. Mounanga, N. Joubran, and P. Poullain. Activation thermique de liants composés à forte et très forte teneurs en additions minérales. In *XXVII Rencontres Universitaires de Génie Civil*, St Malo, Juin 2009.
- [97] P. Mounanga, I. Khokhar, A. Loukili, and F. Grondin. Comportement au jeune âge de liants composés à forte et très forte teneurs en additions minérales : hydratation, prise et retrait chimique. In *XXVII Rencontres Universitaires de Génie Civil*, St Malo, Juin 2009.
- [98] G.A. Mudbhatkal. Non-alitic cement from the calcium sulfoaluminate clinker - optimization for the high strength and low temperature application. In *8th ICC*, pages 364–370, Rio de Janeiro, 1986.
- [99] A.M. Neville. *Properties of concrete*. Fourth. A.M. Neville, longman edition, 1996.
- [100] Duc Thaï Nguyen. Détermination de l'exothermie d'un liant csa-gypse et analyse de l'influence de la teneur en gypse. Master's thesis, ENPC, 2008.
- [101] I. Odler. *Special inorganic cements*. E&FN Spon, modern concrete technology series edition, 2000.
- [102] I. Odler and J. Colán-Subauste. Investigations on cement expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, 29(5) :731–735, may 1999.
- [103] K. Ogawa and D. M. Roy. $C_4A_3\bar{S}$ hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism : II. microstructural observation of expansion. *Cement and Concrete Research*, 12(1) :101–109, jan 1982.
- [104] J. Pera and J. Ambroise. New applications of calcium sulfoaluminate cements. *Cement and Concrete Research*, 34 :671–676, 2004.
- [105] S. Peysson, J. Péra, and M. Chabannet. Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement. *Cement and Concrete Research*, 35 :2261–2270, 2005.

- [106] C.D. Popescu, M. Muntean, and J.H. Sharp. Industrial trial production of low energy belite cement. *Cement and Concrete Composite*, 25 :689–693, 2003.
- [107] K. Quillin. Performance of belite-sulfoaluminate cements. *Cement and Concrete Research*, 31 :1341–1349, 2001.
- [108] RGPU-GranDuBé. Dégradations du béton liées à l'action des sulfates et aux phénomènes d'alcali-réaction. Technical report, RGPU, 2006.
- [109] N. Roussel and R. Le Roy. The marsh cone : a test or a rheological apparatus? *Cement and Concrete Research*, 35 :823–830, 2005.
- [110] R. Le Roy. *Déformations instantanées et différées des bétons à hautes performances*. PhD thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1995.
- [111] R. Le Roy and N. Roussel. The marsh cone as a viscometer : Theoretical analysis and practical limits. *Materials and Structures*, 37(275) :25–30, Janvier 2005.
- [112] S. Sahu and J. Majling. Preparation of sulphoaluminate belite cement from fly ash. *Cement and Concrete Research*, 24(6) :1065–1072, 1994.
- [113] K. Scrivener and J. Skalny, editors. *Internal sulfate attack and delayed ettringite formation*, 2002.
- [114] J.H. Sharp, C.D. Lawrence, and R. Yang. Calcium sulfoaluminate cements - low energy cements, special cements or what? *Advances in Cement Research*, 11(1) :3–13, 1999.
- [115] N. Sherman, J. Beretka, L. Santoro, and G.L. Valenti. Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate. *Cement and Concrete Research*, 25(1) :111–126, 1995.
- [116] Y. Shimada, V.C. Johansen, F.M.G. Miller, and T.O. Moson. *Chemical path of ettringite formation in heat-cured mortar and its relationship to expansion : A literature review*. Portland cement association, pca r&d serial no. 2476 edition, 2005.
- [117] S. Staquet, C. Boulay, N. Robeyst, and N. De Belie. Suivi ultrasonique de la prise et du développement du retrait endogène d'un béton à hautes performances dans des conditions isothermes de températures. In *XXVII Rencontres Universitaires de Génie Civil*. AUGC, 2009.
- [118] M.E.A. Su. Preliminary study on the durability of sulfo/ferro-aluminate cements. In *10th ICCC*, Göteborg, 1997.
- [119] G. Sudoh, T. Ohta, and H. Harada. High strength cement in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ system and its application. In *Proceedings of the 7th ICCI*, pages 152–157, Paris, 1980.
- [120] A. Tagnit-Hamou and S. Laldji. Development of a new binder using thermally-treated spent pot liners from aluminium smelters. In T.C. Liu and C. Meyer, editors, *Recycling concrete and other materials for sustainable development*, volume 219, pages 145–159. Spring convention of the american-concrete-institute, 2003.
- [121] S. Tangto and Y. Yan. Recent progress in special cements in china. In *Proceedings of the 11th ICCI*, Durban, South Africa, May 2003.

- [122] HFW Taylor. *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing, thomas telford edition edition, 1997.
- [123] H.F.W. Taylor, C. Famy, and K.L. Scrivener. Delayed ettringite formation. *Cement and Concrete Research*, 31 :683–693, 2001.
- [124] United Nations. *Rapport Brundtland - Notre avenir à tous*, April 1987. Rapport de la commission mondiale sur l'environnement et le développement de l'ONU, présidée par Madame Harlem Brundtland.
- [125] G. Villain, M. Thiery, and P. Roussel. Détermination par gammadensimétrie de profils de séchage et de carbonatation dans les bétons. In *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, pages 49–71. LCPC, Janvier-Février 2004.
- [126] Y. Wang. A quantitative study of paste microstructure and hydration characteristics of sulfoaluminate. In *9th ICCC*, pages 454–460, New Delhi, 1992.
- [127] Y. Wang, J. Deng, and M. Su. An investigation into cement $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$. In *8th ICCC*, pages 300–305, Rio de Janeiro, 1986.
- [128] Y. Wang and M. Su. The third series cement in china. *World Cement*, 25(8) :6–10, 1994.
- [129] X. Yang, Z. Sun, D. Wang, and W. Forsling. Surface acid-base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 308 :395–404, 2007.
- [130] L. Zhang and F.P. Glasser. *Modern concrete materials : binders, additions and admixtures*, chapter New concretes based on calcium sulfoaluminate cement. Thomas Telford Ltd, ravindra k dhier and thomas d dyer edition, 1999.
- [131] L. Zhang and F.P. Glasser. Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24h. *Advances in Cement Research*, 14(4) :141–155, October 2002.
- [132] L. Zhang, M. Su, and Y. Wang. Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in china. *Advances in Cement Research*, 11(1) :15–21, 1999.
- [133] Q. Zhou and F. P. Glasser. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at $<120^\circ\text{C}$. *Cement and Concrete Research*, 31(9) :1333–1339, sep 2001.
- [134] Q. Zhou, E.E. Lachowski, and F.P. Glasser. Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and Concrete Research*, 34 :703–710, 2004.
- [135] Q. Zhou, N.B. Milestone, and M. Hayes. An alternative to portland cement for waste encapsulation - the calcium sulfoaluminate cement system. *journal of Hazardous Materials*, 136 :120–129, 2006.