



HAL
open science

Contribution à la caractérisation des matériaux cimentaires et au suivi de l'hydratation

Gwenn Le Saout

► **To cite this version:**

Gwenn Le Saout. Contribution à la caractérisation des matériaux cimentaires et au suivi de l'hydratation. Matériaux. Université de Montpellier, 2015. tel-02565613

HAL Id: tel-02565613

<https://hal.science/tel-02565613>

Submitted on 7 May 2020

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.



ACADEMIE DE MONTPELLIER
UNIVERSITÉ MONTPELLIER
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Discipline : Chimie des Matériaux

École Doctorale : Sciences Chimiques BALARD

présentée

par

Gwenn LE SAOUT

Docteur de l'Université d'Orléans

**Contribution à la caractérisation des matériaux
cimentaires et au suivi de l'hydratation**

Soutenue le 11 juin 2015, devant le jury composé de :

André Nonat	Université de Bourgogne	Président
Denis Damidot	École des Mines de Douai	Rapporteur
Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie	ESPCI- ParisTech	Rapporteur
Martin Cyr	Université de Toulouse III	Rapporteur
Frank Winnefeld	Empa	Examineur
André Ayrat	Université de Montpellier	Examineur
Éric Garcia-Diaz	École des Mines d'Alès	Examineur

Année 2015

Table des matières

1 ^{ère} Partie Présentation générale du candidat.....	12
1. Curriculum vitae.....	14
1.1. Informations personnelles	14
1.2. Formations.....	14
1.3. Formation continue.....	15
1.4. Qualifications	15
2. Activités d'enseignement	15
2.1. Bilan des enseignements classiques	15
2.2. Encadrement, suivi et jury	16
2.3. Responsabilité pédagogique	16
3. Activités de recherche	17
3.1. Historique	17
3.2. Bilan des activités.....	17
3.3. Publications et communications	18
3.3.1. Publications dans des revues internationales avec comité de lecture.....	19
3.3.2. Conférences internationales avec comité de lecture.....	21
3.3.3. Conférence nationale avec comité de lecture	22
3.3.4. Conférences internationales avec publication des actes	23
3.3.5. Communications orales	24
3.3.6. Communications par affiche.....	25
4. Suivi d'étudiants.....	26
4.1. Thèse.....	26
4.2. Encadrement de Post doc.....	26
4.3. Accueil étudiants étrangers au cours de leur thèse ou post doc	26
4.4. Accueil chercheur étranger.....	27
5. Rapports de recherche	27
6. Montage de projet européen	27
7. Évaluation de la recherche.....	27
7.1. Rapporteur de revues.....	27

7.2. Comité scientifique.....	28
8. Activités collectives.....	28
2ème Partie Synthèse des activités de recherche et perspectives	29
1. Introduction	31
2. L'approche thermodynamique.....	34
2.1. Positionnement	34
2.2. Problématique.....	35
2.2.1. Principe du calcul	35
2.2.2. Détermination de l'enthalpie libre.....	36
2.3. Détermination des produits de solubilité dans quelques phases AFm	37
2.3.1. Les phases AFm	37
2.3.2. Étude du système $[Ca_2 Fe_{(1-x)} Al_x (OH)_6]^+[(CO_3^{2-})_{0.5} n H_2O]$	38
2.3.3. Étude du système $[Ca_2 Al (OH)_6]^+[(SO_4^{2-}, CrO_4^{2-})_{0.5} n H_2O]$ [P22]	40
3. Caractérisation des matériaux anhydres	44
3.1. Positionnement	44
3.2. Caractérisation du ciment Portland anhydre.....	45
3.2.1. Caractérisation des ciments	45
3.2.2. Analyse minéralogique	45
3.3. Caractérisation d'autres composés cimentaires.....	59
3.3.1. Ciments alumineux.....	59
3.3.2. Cendres volantes, laitiers... : caractérisation de la phase amorphe.....	62
3.4. Conclusions et perspectives.....	63
4. Suivi de l'hydratation	64
4.1. Positionnement	64
4.2. Problématique.....	64
4.3. Méthodologie appliquée au suivi de l'hydratation	65
4.3.1. Le suivi des phases solides	66
4.3.2. La solution interstitielle.....	79
4.3.3. Le suivi de l'hydratation entre 0 et 24 heures	82
5. Cas d'un mélange ciment alumineux- anhydrite.....	84
5.1. Matériaux.....	84
5.2. Approche thermodynamique	85
5.3. L'assemblage de phases	87
5.4. Solution interstitielle	91

6. Perspectives	95
6.1. Matériau hétérophasé béton.....	96
6.2. Les matériaux cimentaires	101
7. Références	103
Annexe: 5 publications représentatives de mes travaux de recherche.....	110

Liste des tableaux

Tableau 1: bilan des enseignements classiques.	15
Tableau 2: encadrement et suivi.	16
Tableau 3: publications et communications.	18
Tableau 4: Notation utilisée en chimie du ciment.	33
Tableau 5: Concentrations ioniques mesurées et produits de solubilité des phases Al-Mc et Fe-Mc, P : portlandite, C : calcite.	39
Tableau 6: Produit de solubilité des pôles $\text{SO}_4\text{-AFm}$ et $\text{CrO}_4\text{-AFm}$	43
Tableau 7: données classiques d'un ciment.	45
Tableau 8: Phases et leurs codes ICSD associées utilisées dans l'analyse Rietveld d'un ciment Portland d'après [P12].	50
Tableau 9: Effets de différents solvants sur le ciment Ternal.	60
Tableau 10: Enthalpies des réactions se déroulant les premiers jours de l'hydratation du ciment Portland.	83
Tableau 11: Systèmes cimentaires étudiés.	84
Tableau 12: composition minéralogique et élémentaire du ciment alumineux et de l'anhydrite [C10].	85

Liste des figures

Figure 1: indice h (16), valeurs au 06/11/2014, source Scopus.....	18
Figure 2: Prévision de la production globale de ciment selon le WBCSD [2].....	31
Figure 3: Exemple de phase AFm, le $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+ [(\text{CO}_3^{2-})_{0.5}, 3.1\text{H}_2\text{O}]$ [P16].	37
Figure 4: Paramètre de maille a et distance interfeuille obtenus après affinement de Le Bail sur le composé $[\text{Ca}_2 \text{Fe}_{(1-x)} \text{Al}_x (\text{OH})_6]^+[(\text{CO}_3^{2-})_{0.5} n \text{H}_2\text{O}]$ [Th4, P16, CoA5], comparaison avec les données sur le Fe-Mc [35] et Al-Mc [21, 22].	40
Figure 5: Distance interfeuille obtenue après affinement de Le Bail sur les composés $[\text{Ca}_2 \text{Al} (\text{OH})_6]^+[(1-x)\text{SO}_4^{2-}, x\text{CrO}_4^{2-}]_{0.5} n \text{H}_2\text{O}]$ et pour une humidité relative de l'ordre de 30% [P22].....	42
Figure 6: Diffractogrammes du composé $[\text{Ca}_2 \text{Al} (\text{OH})_6]^+[(\text{CrO}_4^{2-})_{0.5} n \text{H}_2\text{O}]$ entre 7 et 11.5°, CuK α réalisés en chambre à humidité contrôlée [P22]. Le pic observé est associé au plan (003) et se déplace en fonction de l'humidité relative : de H9 (humidité relative 30 %, n=9 selon la fiche PDF correspondante 00-042-0063) à H14 (humidité relative à 98 %, n=14 selon la fiche PDF correspondante 00-052-0654).....	42
Figure 7: Variation du produit de solubilité totale en fonction de la fraction molaire de CrO ₄ dans la solution solide. La courbe noire en trait plein représente la solution solide avec une lacune de miscibilité pour 0.15 < x _{CrO4} < 0.85 ; la courbe noire en pointillé représente le cas de la solution solide idéale ; les traits horizontaux verts, le cas où il n'existe pas de solution solide [P22].	44
Figure 8: Image SEM-BSE d'une surface polie d'un ciment Portland résistant aux sulfates [Th1].....	48
Figure 9: Méthodologie appliquée pour l'analyse Rietveld d'un ciment Portland anhydre [P12].	51
Figure 10: Image MEB d'un ciment Portland.	52
Figure 11: Diffractogrammes d'un ciment (a), après extraction des phases aluminates et ferrite (b), après extraction des phases silicatées (c) [P12].	53
Figure 12: Spectre MAS ²⁹ Si du ciment anhydre classe G (v _{rot} =7.5kHz, B ₀ =7.05T). .	54
Figure 13: Spectres RMN MAS ²⁹ Si d'inversion reconversion pour différents temps de délai entre l'impulsion d'inversion et celle de reconversion (v _{rot} =7.5kHz, B ₀ =7.05T).	55
Figure 14 : Spectre RMN MAS ²⁹ Si du ciment anhydre classe G (d) et les simulations de la bélite (b), de l'alite (a) et du ciment (c).	56

Figure 15: Comparaison du rapport alite sur bélite calculé à partir des mesures de DRX et des mesures par MEB [P12].	57
Figure 16: Comparaison de la teneur en alite et bélite calculée à partir des mesures de DRX et RMN [P12].	58
Figure 17: Comparaison de la composition élémentaire déduite par fluorescence X et calculée à partir des mesures de DRX [P12].	59
Figure 18: Image SEM-BSE d'un ciment Ternal 1: CA, 2: C ₂ (A,F), 3: Spinel (Mg, Fe) (Al, Fe)O ₄ .	61
Figure 19: Diffractogrammes d'un ciment Ternal (a), après dissolution à l'acide nitrique et à l'acide salicylique (a) et après dissolution à l'acide chlorhydrique et à la solution KOH/sucre (b).	61
Figure 20: Méthodologie appliquée pour le suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment.	65
Figure 21: Variation de la teneur en alite et en C ₃ A en fonction du temps d'hydratation dans un ciment Portland ordinaire [P26].	67
Figure 22: Modélisation thermodynamique de l'hydratation d'un ciment Portland ordinaire. Le volume est exprimé en cm ³ pour cent grammes de ciment [P26].	68
Figure 23: Évolution de la quantité de portlandite (a), ettringite (b), C-S-H+ AFm (c) et AFm (d) en fonction du temps d'hydratation [P26]. Les lignes correspondent aux résultats de la modélisation thermodynamique et les points aux résultats expérimentaux de DRX et RMN de ²⁷ Al.	69
Figure 24: Diffractogrammes d'un ciment Portland hydraté 1, 7 jours et un an sans (PC) et avec ajout de filler calcaire (PC4) d'après [P7]. H : Hydroxy-AFm, M : SO ₄ -AFm.	70
Figure 25: Diffractogrammes d'un ciment Portland hydraté 180 jours sans (OPC) et avec ajout de filler calcaire et cendres volantes (OPC-FA-L) d'après [P24, thèse de Klaartje De Weerd]. E : ettringite, AFm* : Hydroxy-AFm, Ms : SO ₄ -AFm, Hc : OH,CO ₃ -AFm, Mc : CO ₃ -AFm.	71
Figure 26: Effet de l'interaction quadripolaire sur la forme de raie, cas de l'ettringite et du C ₃ A.	73
Figure 27: Spectre RMN de ²⁷ Al (9.4T, ν _r = 20 kHz) d'un ciment hydraté. La ligne en pointillé rouge est la simulation du spectre expérimental et les lignes pleines les simulations de l'ettringite (Lorentzienne, δ=13.3ppm), de la phase AFm (modèle de Czjzek, δ= 10.0ppm, C _Q = 1.3MHz) et de la phase TAH (modèle de Czjzek, δ= 6.5ppm, C _Q = 3.3MHz).	73

Figure 28: Spectre RMN de ^{29}Si (9.4T, $\nu_r = 4.5$ kHz) d'un ciment hydraté à 91 jours (a) et rapport atomique Al/Ca en fonction de Si/Ca calculé à partir de microanalyses X dans la matrice cimentaire.	76
Figure 29: Comparaison du rapport atomique Al/Si dans les C-S-H mesuré par la RMN de ^{29}Si et par microanalyse X dans le cas d'un laitier activé [P20] et de deux OPC [P26, Th1, 37]. Le carré ouvert représente une microanalyse réalisée avec un MET.	77
Figure 30: Modélisation thermodynamique de l'hydratation d'un ciment Portland ordinaire en fonction du rapport atomique Al/Si dans les C-A-S-H. Le rapport Ca/Si des C-S-H obtenu par la modélisation est de 1.56.	77
Figure 31: Modélisation thermodynamique de l'hydratation d'un ciment Portland ordinaire sans calcite en fonction du rapport atomique Al/Si dans les C-A-S-H. Le rapport Ca/Si des C-S-H obtenu par la modélisation est de 1.56.	78
Figure 32: Concentrations des espèces K, Na, OH, SO_4 , Ca, Si Al dans la solution interstitielle d'un ciment Portland obtenues expérimentalement (symbole) et par modélisation thermodynamique (ligne) en fonction du temps d'hydratation [P26].	80
Figure 33: Indices de saturation effectifs calculés par modélisation thermodynamique à partir des concentrations obtenues expérimentalement dans la solution interstitielle en fonction du temps d'hydratation [P26].	82
Figure 34: Modélisation thermodynamique du système ternaire anhydrite en fonction du rapport molaire sur anhydrite. T5 et T7 représentent les deux systèmes étudiés expérimentalement.	86
Figure 35: diffractogrammes des échantillons T5 et T7, rapport eau/solide = 0.7.	88
Figure 36: Effet de l'arrêt d'hydratation sur le mélange ciment alumineux- anhydrite, arrêt par immersion dans l'isopropanol (a), arrêt par lyophilisation (b).	89
Figure 37: Image SEM-BSE d'une surface polie de l'échantillon T5 à 2.5 ans pour un rapport eau sur solide de 0.7. Nous notons l'hydratation incomplète du grain de CA.	90
Figure 38: Teneur en ettringite en fonction du temps d'hydratation.	90
Figure 39: Modélisation de l'assemblage de phases en fonction du temps d'hydratation. Le degré d'hydratation à 91 jours de l'anhydrite a été fixé (voir texte).	91
Figure 40: Concentrations des éléments majoritaires dans la solution interstitielle des échantillons T5 et T7.	92
Figure 41: Indices de saturation effectifs calculés par modélisation thermodynamique à partir des concentrations obtenues expérimentalement dans la solution interstitielle en fonction du temps d'hydratation.	93

Figure 42: Images en mode BSE et cartographie des éléments S et Al dans les échantillons T5 et T7 à 91 jours d'hydratation.	94
Figure 43: Colonisation d'éprouvette de béton en milieu marin (à gauche 21 jours d'immersion, à droite 42 jours).	101

1^{ère} Partie

Présentation générale du candidat

1. Curriculum vitae

1.1. Informations personnelles

Nom patronymique : LE SAOUT
Prénom : Gwenn
Date et lieu de naissance : 22 décembre 1972, Saint-Brieuc
Nationalité : Française
Situation de famille : Marié, deux enfants

Adresse personnelle :

5, Rue Saint Vincent de Paul
30340 Salindres
Tél : 04 34 01 54 43
e-mail : lesaout_gwenn@yahoo.fr

Adresse professionnelle :

École des mines d'Alès
Centre des Matériaux de l'École des mines d'Alès (C2MA)
6, avenue de Clavières
30319 Alès Cedex
Tél : 04 66 78 53 12
Fax : 04 66 78 53 55
e-mail : gwenn.le-saout@mines-ales.fr

1.2. Formations

Diplômes

2001 Doctorat de Sciences des Matériaux, Université d'Orléans
1998 DEA « Structures et propriétés multi-échelles des matériaux »,
Université d'Orléans
1996 Maîtrise de Physique, Université de Rennes I
1991 BAC série C

Expérience professionnelle

depuis 2012 **École des mines d'Alès (EMA),
Centre des Matériaux de l'École des mines d'Alès**
(Directeur Prof. José Lopez-Cuesta), Alès ; France.
Poste : Enseignant- chercheur, animateur de l'axe « matériau
hétérophasé béton » du pôle matériaux et structures du génie civil (MSGC)

2009- 2012 **Empa, Laboratoire Béton et Matériaux de Construction**
(Directeur Prof. P. Lura), Dübendorf, Suisse.
Poste : Collaborateur scientifique
Mission : Gestion de projets relatifs à la chimie de l'hydratation du
ciment, expertises, contact laboratoire pour la DRX et la RMN du solide,
encadrement de jeunes chercheurs.

- 2005- 2009 **École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Laboratoire des Matériaux de Construction** (Directrice Prof. K. Scrivener), Lausanne, Suisse.
Poste : Collaborateur scientifique
Mission : Responsable de la diffraction des rayons X, encadrement de jeunes chercheurs au sein du réseau européen d'excellence NANOCEM, expertises.
- 2002- 2004 **Post doctorat à l'Institut Français du Pétrole- École Supérieure Physique Chimie Industrielles Paris, Laboratoire de Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes** (Directeur Prof. J.E. Wesfreid), Paris, France.
« Étude du vieillissement en conditions de fond de ciments pétroliers ».
- 1998- 2002 **Thèse de doctorat au Centre de Recherches sur les Matériaux à Haute Température** du CNRS (Directeur Prof. J.-P. Coutures), Orléans, France.
« Caractérisation multispectroscopique de l'ordre à moyenne distance dans des verres de phosphates».
- 1998 **Stage de DEA dans le Groupe de Recherche sur l'Énergique des Milieux Ionisés** du CNRS, Orléans, France.
« Réalisation et caractérisation de dépôt d'agrégats à propriétés catalytiques par pulvérisation plasma»

1.3. Formation continue

Formation « Responsable Qualité/ Environnement/ Sécurité PME/ PMI » CFAS European Training Center, Nanterre. (4 mois, 2004)

1.4. Qualifications

Inscrit en 2002 en sections 28, 30 et 33.

2. Activités d'enseignement

2.1. Bilan des enseignements classiques

Tableau 1: bilan des enseignements classiques.

Matière	Nature	Volume	Niveau	Lieu
Matériaux	Cours	34 h	3 ^{ème} année (bac+5)	EMA
Matériaux	Cours	9 h	master mécanique	Univ. Montpellier
Matériaux	TP	25 h	2 ^{ème} année (bac+4)	EMA
Matière condensée	TD	15 h	3 ^{ème} année (bac+5)	Univ. Orléans
Caractérisation matériaux	TD	4 h	2 ^{ème} année (bac+4)	ESPCI
Électronique	TP	15 h	2 ^{ème} année (bac+2)	Univ. Orléans
Optique	TP	36 h	2 ^{ème} année (bac+2)	Univ. Orléans
Thermodynamique	TP	15.5 h	1 ^{ère} année (bac+3)	ESPCI
Caractérisation matériaux	TP	9 h	3 ^{ème} année (bac+5)	EPFL
Optique- mécanique	Tutorat	40 h	2 ^{ème} année (bac+2)	Univ. Orléans

2.2. Encadrement, suivi et jury

Tableau 2: encadrement et suivi.

Nature	Nombre	Niveau	Lieu
étude de cas	2	3 ^{ème} année (bac+5)	EMA
stages adjoint ingénieur ¹	2	2 ^{ème} année (bac+4)	EMA
mission R et D ²	2	2 ^{ème} année (bac+4)	EMA
projets de fin d'études ³	8	3 ^{ème} année (bac+5)	EMA
missions ⁴	2	1 ^{ère} année (bac+3)	EMA
apprentis ⁵	4		EMA
stage ingénieur	1	3 ^{ème} année (bac+5)	EPFL
stage ingénieur	1	3 ^{ème} année (bac+5)	ESPCI

¹**stages adjoint ingénieur** : le stage adjoint ingénieur clôture la seconde année à l'école des mines d'Alès. Il se déroule en entreprise ou en laboratoire sur une durée de 3 mois.

²**missions Recherche et Développement** : l'objectif de la mission (175 h) est de confronter un groupe de trois élèves à un problème réel de recherche ou de développement sur un thème relevant du département génie civil.

³**projets de fin d'études** : le projet de fin d'études est le stage qui clôture la scolarité à l'école des mines d'Alès. Il se déroule en entreprise sur une durée de 6 mois.

⁴**missions** : les missions de terrain sont un exercice réalisé en entreprise par groupes de 3 élèves sur une durée de 5 semaines.

⁵**apprentis** : L'apprentissage a été introduit à l'école en 2008. Il permet à des élèves ayant un DUT ou BTS d'obtenir le diplôme d'ingénieur par une formation en alternance (1 mois à l'école/1 mois en entreprise) de 3 ans. Le tutorat par un enseignant de l'école est une obligation imposée par la loi. Des réunions tripartites élève-maître d'apprentissage-tuteur sont organisées au minimum une fois par semestre. Le tuteur est le contact privilégié entre l'entreprise et l'école.

Jurys

La plupart des exercices cités au paragraphe précédent donnent lieu à des soutenances devant un jury. Les enseignants tuteurs font bien entendu partie de ces jurys. Ils peuvent également en être président ou assesseur.

2.3. Responsabilité pédagogique

L'École des mines d'Alès a mis en place à partir de la rentrée de septembre 2012 une restructuration du département génie civil en renforçant les liens entre le département enseignant et le centre de recherche du C2MA. Depuis 2012, je suis le responsable international du département génie civil en charge d'organiser d'une part les départs des élèves du département vers des destinations étrangères (commissions d'attribution des destinations avec les autres responsables de départements, entretiens de motivation...) et d'autre part l'accueil d'élèves d'universités partenaires au sein du département Génie Civil.

Enfin, le départ prochain en retraite d'un collègue (B. Vayssade) m'amène à prendre en charge le programme d'échange Monier avec l'Université de Weimar et l'UPC Barcelone ainsi que le double diplôme avec l'Université de Weimar.

3. Activités de recherche

3.1. Historique

Mon travail de thèse a porté sur l'approche multiéchelle des verres de phosphates. Ce travail s'est effectué au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) du CNRS d'Orléans au sein de deux pôles de recherche, le pôle propriétés optiques dirigé par Patrick Simon et le pôle structure locale dirigé par Dominique Massiot. L'approche par la résonance magnétique nucléaire utilisée pour la caractérisation de ces verres fut également la principale technique de caractérisation lors de mon post doctorat en 2002 conjointement à l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la ville de Paris (ESPCI) et à l'Institut Français du Pétrole (IFP). La professeure Hélène Zanni m'a accueilli au sein de l'équipe physique thermique de l'ESPCI et m'a initié à la chimie du ciment. A partir de cette date et jusqu'à maintenant, mon travail a porté sur différents projets liés à la physico-chimie des ciments et bétons.

En 2005, j'ai rejoint le Laboratoire des Matériaux de Construction (LMC), dirigé par la professeure Karen Scrivener, de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL). J'ai été chargé de travailler sur différents projets où la diffraction des rayons X intervenait et d'encadrer des étudiants. J'ai pu être initié à l'approche quantitative (analyse Rietveld) par le Dr Thomas Füllmann et profiter de sa grande expérience.

En 2009, le Laboratoire Béton et Matériaux de Construction, dirigé par le professeur Pietro Lura, de l'Empa (Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche) m'a accueilli. J'ai fait partie de l'équipe « Chimie des ciments » dirigée par Frank Winnefeld en étroite relation avec l'équipe « Modélisation thermodynamique » dirigée par Barbara Lothenbach. J'ai poursuivi au sein de cette équipe des activités sur la physico-chimie des ciments en faisant intervenir l'aspect thermodynamique qui est essentiel dans la compréhension des différents mécanismes.

En 2012, j'ai pu prendre en charge l'animation scientifique de l'axe « matériau hétérophasé béton » du Centre des Matériaux de l'École des mines d'Alès (C2MA) dirigé par le professeur José Marie Lopez Cuesta. En 2009, le C2MA s'est réorganisé sous forme de deux pôles sur le site d'Alès, l'un regroupant les activités relatives aux matériaux du génie civil (MSGC), l'autre regroupant l'ensemble des activités relatives aux matériaux polymères avancés (MPA). L'axe « matériau hétérophasé béton » fait partie du pôle MSGC dirigé par le professeur Éric Garcia- Diaz.

3.2. Bilan des activités

Mes activités de recherche seront développées en détail dans la deuxième partie de ce mémoire. Le paragraphe ci-dessous résume les trois principales thématiques sur lesquelles j'ai travaillé. Ces thématiques ont comme thème fédérateur la physico-chimie des matériaux cimentaires.

Thème 1 : Caractérisation des matériaux cimentaires

Cette thématique a conduit à développer des protocoles afin de caractériser les matériaux cimentaires notamment par la diffraction des rayons X.

Thème 2 : Hydratation du ciment Portland

Cette thématique nous a amené à développer une méthodologie originale du suivi de l'hydratation d'un ciment Portland. L'hydratation est appréhendée par la modélisation

thermodynamique mais ce modèle se doit d'être validé et ajusté selon les données expérimentales.

Thème 3 : Autres ciments

Les travaux ont porté dans un premier temps sur du ciment Portland avant de s'élargir à d'autres types de ciments, notamment ciments alumineux et maintenant ciments de phosphates. Dans tous les cas, l'objectif est d'étudier les relations entre formulation, assemblage de phase et propriétés de ces matériaux.

Principales collaborations: Holcim (Suisse), Heidelberg (Allemagne), Kerneos (France), Chryso (France), Saint-Gobain (France), Sulitec (France), Denka (Japon), SINTEF (Norvège), PSI, Eawag, ETH (Suisse), Univ. Clermont-Ferrand (France), Univ. Aarhus (Danemark), VDZ (Allemagne), Univ. Aberdeen (Écosse), Univ. California (Etats-Unis), Univ. Sergipe (Brésil).

3.3. Publications et communications

Tableau 3: publications et communications.

Nature	Nombre
Publications dans des revues internationales avec comité de lecture	32
Conférences internationales avec comité de lecture	13
Conférence nationale avec comité de lecture	1
Conférences internationales avec publication des actes	8
<i>Communications orales</i>	
Congrès internationaux	15
Congrès nationaux	2
Communications par affiches	6

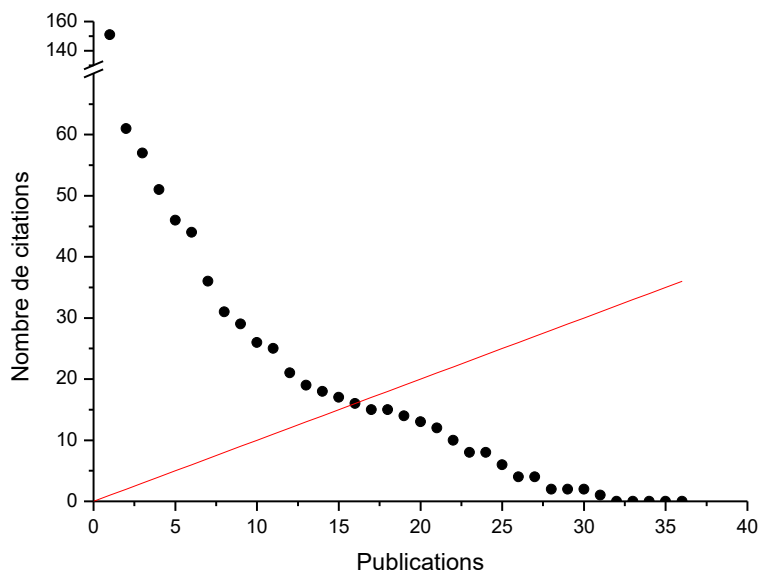


Figure 1: indice h (16), valeurs au 06/11/2014, source Scopus.

3.3.1. Publications dans des revues internationales avec comité de lecture

- P32. **D. Mombelli, C. Mapelli, S. Barelia, A. Gruttadauria, G. Le Saout, É. Garcia- Diaz**
The efficiency of quartz addition on electric arc furnace (EAF) carbon steel slag stability, *Journal of Hazardous Materials*, 279 (2014) 586- 596.
- P31. **E.F.S. Vieira, P.F. Lima, I.M.G. dos Santos, A.S. Mangrich, A.A. de França, G. Le Saout, A.R. Cestari,**
The influence of in-situ-polymerized epoxidized A/F bisphenol-chitosan on features of oilwell cement slurry- molecular-level analysis and long-term interaction of API fracturing fluid, *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (2014) 41044.
- P30. **T. Vincent, C. Vincent, Y. Barré, Y. Guari, G. Le Saout, É. Guibal,**
Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 10007- 10021.
- P29. **A. Leemann, L. Lörtscher, L. Bernard, G. Le Saout, B. Lothenbach, R. M. Espinosa-Marzal,**
Mitigation of ASR by the use of LiNO_3 - Characterization of the reaction products, *Cement and Concrete Research*, 59 (2014) 73-86.
- P28. **M. Zajac, A. Rossberg, G. Le Saout, B. Lothenbach,**
Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Composites*, 46 (2014) 99-108.
- P27. **H. Vahabi, R. Sonnier, B. Otazaghine, G. Le Saout, J.-M. Lopez-Cuesta,**
Nanocomposites of polypropylene/polyamide 6 blends based on three different nanoclays: thermal stability and flame retardancy, *Polimery*, 58 (2013) 350-360.
- P26. **G. Le Saout, B. Lothenbach, A. Hori, T. Higuchi, F. Winnefeld,**
Hydration of Portland cement with additions of reactive calcium aluminates, *Cement and Concrete Research*, 43 (2013) 81-94.
- P25. **G. Sant, A. Kumar, C. Patapy, G. Le Saout, K. Scrivener,**
The influence of sodium and potassium hydroxide on autogeneous and drying shrinkage in cementitious materials, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 1447-1455.
- P24. **K. de Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K.O. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach**
The effect of temperature on the hydration of composite cements containing limestone powder and fly ash, *Materials and Structure*, 45 (2012) 1101-1114.
- P23. **B. Lothenbach, G. Le Saout, M. Ben Haha, R. Figi, E. Wieland,**
Hydration of low-alkali CEMIII/B-SiO₂ cement (LAC), *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 410-423.
- P22. **S. Leisinger, B. Lothenbach, G. Le Saout, C. A. Johnson**
Thermodynamic modeling of solid solutions between monosulfate and monochromate $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ Ca}[(\text{CrO}_4)_x(\text{SO}_4)_{1-x}] n\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 158-165.
- P21. **M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld,**
Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag- Part II: effect of Al_2O_3 , *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 74-83.
- P20. **G. Le Saout, M. Ben Haha, B. Lothenbach, F. Winnefeld**
Hydration degree of alkali-activated slags: a ²⁹Si NMR study *Journal of the American Ceramic Society*, 94 (2011) 4541-4547.

- P19. **M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. Winnefeld,**
Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part I: effect of MgO, *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 955-963.
- P18. **L. Pelletier, F. Winnefeld, B. Lothenbach, G. Le Saout, C. Müller, C. Famy**
Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement-calcium sulphoaluminate clinker- calcium sulphate binders
Cement and Concrete Composites, 33 (2011) 551-561.
- P17. **A. Leemann, G. Le Saout, F. Winnefeld, D. Rentsch, B. Lothenbach,**
Alkali-silica reaction- the influence of different alkalis on SiO₂ dissolution and the formation of reaction products
Journal of the American Ceramic Society, 94 (2011) 1243-1249.
- P16. **B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, G. Le Saout, G. Renaudin, A. Mesbah, Y. Filinchuk, A. Wichser, E. Wieland,**
Iron in carbonate containing AFm phases,
Cement and Concrete Research, 41 (2011) 311-323.
- P15. **M. Ben Haha, G. Le Saout, F. Winnefeld, B. Lothenbach**
Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast- furnace slags,
Cement and Concrete Research, 41 (2011) 301-310.
- P14. **K. de Weerd, M. Ben Haha, G. Le Saout, K. Kjellsen, H. Justnes, B. Lothenbach,**
Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 279-291.
- P13. **G. Sant, B. Lothenbach, P. Juilland, G. Le Saout, J. Weiss, K. Scrivener,**
The Origin of Early-Age Expansions in Cementitious Materials Containing Shrinkage Reducing Admixtures, *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 218-229.
- P12. **G. Le Saout, V. Kocaba, K.L. Scrivener.**
Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement,
Cement and Concrete Research, 41 (2011) 133-148.
- P11. **S. Leisinger, B. Lothenbach, G. Le Saout, R. Kägi, B. Wehrli, C. A. Johnson**
Solid solutions between CrO₄⁻ and SO₄-ettringite Ca₆(Al(OH)₆)₂(Cr_xS_{1-x}O₄)₃*26 H₂O,
Environmental Science and Technology, 44 (2010) 8983-8988.
- P10. **M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, F.P. Glasser,**
Impact of chloride on the mineralogy of Portland cement,
Cement and Concrete Research, 40 (2010) 1009-1022.
- P9. **S.L. Poulsen, V. Kocaba, G. Le Saout, H.J. Jakobsen, K.L. Scrivener, J. Skibsted,**
Improved quantification of alite and belite in anhydrous Portland cements by ²⁹Si MAS NMR: Effects of paramagnetic ions,
Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 36 (2009) 32-44.
- P8. **G. Le Saout, P. Simon, F. Fayon, A. Blin, Y. Vails,**
Raman and infrared Structural Investigation of (PbO)_x(ZnO)_(0.6-x)(P₂O₅)_{0.4} glasses,
Journal of Raman Spectroscopy, 40 (2009) 522-526.
- P7. **B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener,**
Influence of limestone on the hydration of Portland cements,
Cement and Concrete Research, 38 (2008) 848-860.

- P6. **E. Lécolier, A. Rivereau, G. Le Saout, A. Audibert-Hayet**,
Durability of hardened Portland cement paste used for oilwell cementing,
Oil and Gas Science and Technology, 62 (2007) 335-345.
- P5. **G. Le Saout, E. Lécolier, A. Rivereau, H. Zanni**,
Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures,
Part II: Low Permeability Class G oilwell cement,
Cement and Concrete Research, 36 (2006) 428-433.
- P4. **G. Le Saout, E. Lécolier, A. Rivereau, H. Zanni**,
Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures,
Part I: Class G oilwell cement, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 71-78.
- P3. **G. Le Saout, P. Simon, F. Fayon, A. Blin, Y. Vaills**,
A Raman and infrared study of $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{(1-x)}$ glasses,
Journal of Raman Spectroscopy, 33 (2002) 740-746.
- P2. **G. Le Saout, Y. Vaills, Y. Luspain**,
Effects of thermal history on mechanical properties of $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses
using Brillouin scattering. *Solid State Communications*, 123 (2002) 49-54.
- P1. **F. Fayon, G. Le Saout, L. Emsley, D. Massiot**,
Through-Bond Phosphorus-Phosphorus Connectivities in Crystalline and Disordered
Phosphates by Solid-State NMR. *Chemical Communication*, 16 (2002) 1702-1703.

3.3.2. Conférences internationales avec comité de lecture

- C13. **S. Pioch, J.-C. Souche, G. Le Saout, O. Bonato, L. Clerc**,
Présentation d'un pilote expérimental de bétons bio-actifs en milieu marin,
Congress on artificial reefs: from materials to ecosystems, pp.8.
27- 29 janvier 2015, Caen, France.
- C12. **Tien Dung Nguyen, G. Le Saout, P. Devillers, É. Garcia-Diaz**,
The effect of limestone aggregate porosity and saturation degree on the interfacial zone,
2nd International Symposium on Cement-based Materials for Nuclear Wastes, pp.13.
03- 06 juin 2014, Avignon, France.
- C11. **F. Winnefeld, M. Ben Haha, G. Le Saout, M. Costoya, S. Ko, B. Lothenbach**
Influence of slag composition on the hydration of alkali-activated slag,
Journal of Sustainable Cement-Based Materials, DOI:10.1080/21650373.2014.955550.
2nd International Conference on Advances in Chemically- Activated Materials,
01- 04 juin 2014, Changsha, Chine.
- C10. **G. Le Saout, B. Lothenbach, F. Winnefeld, P. Taquet, H. Fryda**,
Hydration study of a calcium aluminate cement blended with anhydrite, Calcium
Aluminates International Conference, Eds. C.H. Fentiman, R.J. Mangabhai, K.L.
Scrivener, HIS BRE Press 2014, pp. 165-176.
18- 21 mai 2014, Avignon, France.
- C9. **V. Fernandez- Altable, C. Yu, G. Le Saout, K.L. Scrivener**,
Characterisation of slag blends and correlation with their sulphate resistance in static and
semi-dynamic conditions.
13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC2011)
03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne.

- C8. **B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, E. Wieland, G. Le Saout, K.L. Scrivener,**
Fe- containing hydrates in cementitious systems.
13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC2011)
03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne.
- C7. **K. De Weerd, H. Justnes, B. Lothenbach, M. Ben Haha, G. Le Saout,**
The effect of limestone powder additions on strength and microstructure of fly ash
blended cements. 13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC2011)
03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne.
- C6. **L. Pelletier, F. Winnefeld, B. Lothenbach, G. Le Saout,**
Influence of the calcium sulphate type on the hydration mechanism of Portland cement-
calcium sulphoaluminate clinker- calcium sulphate binders.
13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC2011)
03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne.
- C5. **M. Ben Haha, G. Le Saout, B. Lothenbach, F. Winnefeld,**
The hydration mechanisms of alkali activated slag systems (AAS) with different MgO
content, 13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC2011)
03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne.
- C4. **G. Le Saout, M. Ben Haha,**
Effect of filler on early hydration,
13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC2011)
03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne
traduit en russe dans: Journal Cement and its Applications 4 (2012) 46-51.
- C3. **G. Le Saout, T. Füllmann, V. Kocaba, K.L. Scrivener,**
Quantitative study of cementitious materials by X-ray diffraction/Rietveld analysis using
an external standard,
12th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC2007)
08- 13 juillet 2007, Montréal, Canada.
- C2. **G. Le Saout, E. Lécolier, A. Rivereau, H. Zanni,**
Micropore size analysis in oilwell cement by proton nuclear relaxation
Magnetic Resonance Imaging, 23 (2005) 371-373.
7th International Conference on Magnetic Resonance in Porous Media (MRPM7),
04- 08 juillet 2004, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France.
- C1. **G. Le Saout, F. Fayon, C. Bessada, P. Simon, A. Blin, Y. Vaills,**
A multispectroscopic study of $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses.
Journal of Non-Crystalline Solids, 293-295 (2001) 657-662.
8ème Conférence internationale sur la Structure des Matériaux Non-Cristallins (NCM8),
06-11 août 2000, Aberystwyth, Pays de Galle.

3.3.3. Conférence nationale avec comité de lecture

- N1. **G. Le Saout, E. Lécolier, A. Rivereau, H. Zanni,**
Study of oilwell cements by solid state NMR.
Comptes Rendus Chimie, 7 (2004) 383-388.
XIXème congrès du Groupe d'Etude de Résonance Magnétique (GERM),
18- 23 Mai 2003, Batz sur Mer, France.

3.3.4. Conférences internationales avec publication des actes

- A8. **G. Le Saout, B. Lothenbach, P. Taquet, H. Fryda, F. Winnefeld,**
Hydration study of a calcium aluminate cement blended with anhydrite
1st. International conference on the chemistry of construction materials, Berlin, Allemagne, October 7-9, 2013, Ed. S. Dietmar, H. von Daake, V. Märkl, G. Land, GDCh-Monographie, 46 (2013) 93-96.
- A7. **B. Lothenbach, G. Le Saout,**
Temperatureinfluss auf die Hydratation von Portlandzement mit hohen Gehalten an Microsilica
14. GDCh-Tagung Bauchemie, Dübendorf, Switzerland, October 11-12, 2012, GDCh-Monographie.
- A6. **F. Winnefeld, L. Pelletier-Chaignat, B. Lothenbach, G. Le Saout, G. Plusquellec, C. Müller, C. Famy,**
Hydration of ternary binders based on Portland cement- calcium sulfoaluminate cement- calcium sulfate: influence of binder composition and water/ cement ratio
F.A. Finger- Institut für Baustoffkunde, J. Stark (Ed.),
18th Internationale Baustofftagung (Ibausil), 1 (2012) 525- 532.
12- 15 September 2012, Universität Weimar, Weimar, Germany.
- A5. **G. Le Saout, B. Lothenbach, A. Hori, T. Higuchi, F. Winnefeld,**
Hydration mechanism of quick hardening cement based on OPC blended with an amorphous calcium aluminate
F.A. Finger- Institut für Baustoffkunde, J. Stark (Ed.),
18th Internationale Baustofftagung (Ibausil), 1 (2012) 474- 481.
12- 15 September 2012, Universität Weimar, Weimar, Germany.
- A4. **B. Lothenbach, G. Le Saout,**
Influence of temperature on the hydration of blended cements
M.G. Alexander, H.-D. Beushausen, F. Dehn, P. Moyo (Eds.)
3rd International Conference on concrete repair, rehabilitation and retrofitting, (ICCRRR), Cape Town, South Africa, 3-5 September 2012, p. 1438-1443.
- A3. **F. Winnefeld, L. Pelletier, B. Lothenbach, G. Le Saout, C. Müller, C. Famy,**
Hydratationsmechanismus von ternären Bindemittelsystemen auf Basis Portlandzement, Calciumsulfoaluminatzement und Calciumsulfat
13. GDCh-Tagung Bauchemie, Hamburg, Germany, October 6-7, 2011, GDCh-Monographie Nr. 44, 30-35.
- A2. **V. Fernández- Altable, A.Y. Errien, G. Le Saout, K.L. Scrivener,**
Effect of slag on aluminate distribution and sulphate resistance
F.A. Finger- Institut für Baustoffkunde, J. Stark (Ed.),
17th Internationale Baustofftagung (Ibausil), 1 (2009) 691-696.
23- 26 September 2009, Universität Weimar, Weimar, Germany.
- A1. **G. Le Saout, K.L. Scrivener,**
Early hydration of Portland cement with corundum addition
F.A. Finger- Institut für Baustoffkunde, J. Stark (Ed.),
16th Internationale Baustofftagung (Ibausil), 1 (2006) 409-416.
20- 23 September 2006, Universität Weimar, Weimar, Germany.

3.3.5. Communications orales

3.3.5.1. Congrès internationaux

- CoO15. **F. Winnefeld, M. Ben Haha, G. Le Saout, M. Costoya, S.-C. Ko, B. Lothenbach**, Influence of slag composition on the hydration of alkali-activated slag, 2nd International Conference on Advances in Chemically- Activated Materials, 01- 04 juin 2014, Changsha, Chine.
- CoO14. **Tien Dung Nguyen, G. Le Saout, P. Devillers, É. Garcia-Diaz**, The effect of limestone aggregate porosity and saturation degree on the interfacial zone, 2nd International Symposium on Cement-based Materials for Nuclear Wastes, 03- 06 juin 2014, Avignon, France.
- CoO13. **G. Le Saout, B. Lothenbach, P. Taquet, H. Fryda, F. Winnefeld**, Hydration study of a calcium aluminate cement blended with anhydrite, Calcium Aluminates International Conference, 18- 21 mai, 2014, Avignon, France.
- CoO12. **G. Le Saout, B. Lothenbach, P. Taquet, H. Fryda, F. Winnefeld**, Hydration study of a calcium aluminate cement blended with anhydrite, 1st International conference on the chemistry of construction materials, 07- 09 octobre 2013, Berlin, Allemagne.
- CoO11. **D. Mombelli, C. Mapelli, S. Barelia, A. Gruttadauria, G. Le Saout, E. Garcia-Diaz**, Efficiency of quartz addition on EAF slag stability, 7th European Slag Conference, 09- 11 octobre 2013, Ijmuiden, Pays-Bas.
- CoO10. **L. Dumazert, R. Sonnier, H. Vahabi, G. Le Saout, J.-M. Lopez- Cuesta**, Improvement of fire retardancy of PA6 and PP/PA6 blends using talcs and sepiolite combined with flame retardants, Euromat 2013, 09-13 septembre 2013, Seville, Espagne.
- CoO9. **G. Le Saout, B. Lothenbach, A. Hori, T. Higuchi, F. Winnefeld**, Hydration mechanism of quick hardening cement based on OPC blended with an amorphous calcium aluminate, 18th Ibausil, 12- 15 septembre 2012, Weimar, Allemagne.
- CoO8. **V. Fernandez- Altable, C. Yu, G. Le Saout, K.L. Scrivener**, Characterisation of slag blends and correlation with their sulphate resistance in static and semi-dynamic conditions. 13th ICCC, 03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne.
- CoO7. **G. Le Saout, M. Ben Haha**, Effect of filler on early hydration, 13th ICCC, 03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne.
- CoO6. **K. De Weerd, H. Justnes, B. Lothenbach, M. Ben Haha, G. Le Saout**, The effect of limestone powder additions on strength and microstructure of fly ash blended cements. 13th ICCC, 03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne.
- CoO5. **L. Pelletier, F. Winnefeld, B. Lothenbach, G. Le Saout**, Influence of the calcium sulphate type on the hydration mechanism of Portland cement- calcium sulphoaluminate clinker- calcium sulphate binders, 13th ICCC, 03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne.
- CoO4. **M. Ben Haha, G. Le Saout, B. Lothenbach, F. Winnefeld**, The hydration mechanisms of alkali activated slag systems (AAS) with different MgO content, 13th ICCC, 03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne.

- CoO3. **G. Le Saout, T. Füllmann, V. Kocaba, K.L. Scrivener**,
Quantitative study of cementitious materials by X-ray diffraction/Rietveld analysis using an external standard, 12th ICCC, 08- 13 juillet 2007, Montréal, Canada.
- CoO2. **G. Le Saout, K.L. Scrivener**, Early hydration of Portland cement with corundum addition, 16th Ibausil, 20-23 septembre 2006, Weimar, Allemagne.
- CoO1. **G. Le Saout, E. Lécolier, A. Rivereau, H. Zanni**,
Micropore size analysis in cement and concrete by proton nuclear relaxation
7th MRPM7, 04- 08 juillet 2004, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France.

3.3.5.2. Congrès nationaux

- ConO2. **Thang Le, G. Le Saout, É. Garcia-Diaz, S. Rémond**
Caractérisation de l'interphase granulat-pâte de ciment du mortier de granulat recyclé par microscopie électronique à balayage, Matériaux 2014,
24- 28 novembre 2014, Montpellier.
- ConO1. **G. Le Saout, M. Ben Haha, B. Lothenbach, F. Winnefeld**
Activation alcaline des laitiers : détermination du degré d'hydratation par la résonance magnétique nucléaire du ²⁹Si, 2^{ème} Séminaire Français sur les Géopolymères,
21- 22 novembre 2013, Clermont-Ferrand.

3.3.6. Communications par affiche

- CoA6. **F. Winnefeld, L. Pelletier, B. Lothenbach, G. Le Saout, G. Plusquellec, C. Müller, C. Famy**, Hydration of ternary binders based on Portland cement- calcium sulfoaluminate cement- calcium sulfate: influence of binder composition and water/ cement ratio, 18th Ibausil, 12- 15 septembre 2012, Weimar, Allemagne.
- CoA5. **B.Z. Dilnesa, B. Lothenbach, E. Wieland, G. Le Saout, K.L. Scrivener**,
Fe- containing hydrates in cementitious systems,
13th ICCC, 03- 09 juillet 2011, Madrid, Espagne.
- CoA4. **V. Fernández- Altable, A.Y. Errien, G. Le Saout, K.L. Scrivener**, Effect of slag on aluminate distribution and sulphate resistance,
17th Ibausil, 23- 26 septembre 2006, Weimar, Allemagne.
- CoA3. **G. Le Saout, E. Lécolier, A. Rivereau, H. Zanni**, Étude par la RMN de ciments pétroliers, XVIIIème congrès du Groupement français d'Etudes de Résonance Magnétique, 18- 23 mai 2003, Batz sur Mer, France.
- CoA2. **G. Le Saout, F. Fayon, C. Bessada, P. Simon, A. Blin, Y. Vails**,
A multispectroscopic study of $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses, 8^{ème} Conférence internationale sur la Structure des Matériaux Non-Cristallins (NCM8),
06- 11 août 2000, Aberystwyth, Pays de Galle.
- CoA1. **G. Le Saout, F. Fayon, C. Bessada, P. Simon, A. Blin, Y. Vails**,
A multispectroscopic study of $(\text{PbO})_x(\text{ZnO})_{(0.6-x)}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.4}$ glasses, 3^{ème} Symposium International sur les Matériaux Phosphates Inorganiques,
14- 16 septembre 1999, Villeneuve d'Ascq, France.

4. Suivi d'étudiants

4.1. Thèse

Thèse en cours (encadrant de proximité)

Th4. LE Thang, Influence de l'humidité des granulats recyclés sur le comportement à l'état frais et durcissant des mortiers, directeurs de thèse: Éric Garcia Diaz (EMA), Sébastien Rémond (École des mines de Douai).

Mes contrats étaient de 3-4 ans, il ne m'a donc pas été possible d'encadrer en continu une thèse. Toutefois, j'ai pu suivre plusieurs thèses et encadrer de façon restreinte les étudiants sur une partie de leur thèse.

Th3. DILNESA Belay, Fe-containing Hydrates and their Fate during Cement: Hydration: Thermodynamic Data and Experimental Study, thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, soutenue le 10 janvier 2012, directrice de thèse: Karen Scrivener.

Th2. LEISINGER Sabine, Identification of chromate binding mechanisms in a hydrated cement paste, thèse de l'ETH Zurich, soutenue en 2011, directrice de thèse: A.C. Johnsson.

Th1. KOCABA Vanessa, Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags, thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, soutenue le 30 octobre 2009, directrice de thèse: Karen Scrivener.

4.2. Encadrement de Post doc

PoD2. FERNANDEZ-ALTABLE Victor, Characterization of slag blends and correlation with their sulphate resistance, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2008-2009. Encadrement : Gwenn Le Saout

PoD1. LEINEKUGEL- LE- COCQ-ERRIEN Aude Ysoline, Effect of slag on aluminat distribution and sulphate resistance, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2007. Encadrement : Gwenn Le Saout

4.3. Accueil étudiants étrangers au cours de leur thèse ou post doc

Ét6. FORMOSA MITJANS Joan, New formulations of mortars and special cements based on magnesium by-products, post doctorat de l'Université de Barcelone, stage de recherche de un mois dont un séjour à l'EMA de 1 semaine, 2014.

Ét5. BOUZIDI Amin, Étude de clinkers formés à partir de laitiers, thèse de l'Université de Béjaïa, deux séjours à l'EMA de 2 mois, 2013 et 2014, directeur de thèse: N. Bouzidi.

Ét4. MOMBELLI Davide, Study on the recycling of electric arc furnace slag and fumes, thèse de l'Université Polytechnique de Milan, séjour à l'EMA de 3 mois, 2013, directeur de thèse: C. Mapelli.

Ét3. DE WEERDT Klaartje, Blended cement with reduced CO₂ emission- Utilizing the fly ash-limestone synergy, séjour à l'Empa de 1 an, thèse Université de Norvège NTNU, 2011, directeur de thèse: Harald Justnes.

Ét2. BALONIS Magdalena, Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems, thèse de l'Université d'Aberdeen, séjour à l'EPFL de 6 mois, 2009, directeur de thèse: Fredrik P. Glasser.

Ét1. SAITO Tsuyochi, C-S-H in autoclaved Portland cement- quartz system and carbonation, thèse de l'Université de Tokyo, séjour à l'EPFL de 6 mois, 2005, directeur de thèse: Etsuo Sakai.

4.4. Accueil chercheur étranger

Ch1. Prof. Frank BELLMANN, Université de Weimar, Introduction à la RMN du solide, séjour de 2 semaines à l'Empa, 2012.

5. Rapports de recherche

Les principaux rapports de recherche sont présentés ci-dessous :

RT7. Étude de formulations pour la réalisation de panneaux à base de ciment, rapport technique Armines, CHOMARAT, pp. 16, 2014.

RT6. Hydration study of Ternal RG blended with anhydrite, rapport technique Empa, KERNEOS, pp. 60, 2012.

RT5. Hydration study of OPC blended with expansive additive- ²⁷Al NMR study, rapport technique Empa, DENKA, pp. 51, 2011.

RT4. Hydration study of OPC blended with expansive additive, rapport technique Empa, DENKA, pp. 73, 2011.

RT3. Etude du vieillissement en conditions de fond de ciments pétroliers, rapport technique, Institut Français du Pétrole, pp. 102, 2004.

RT2. Caractérisation multispectroscopique de l'ordre à moyenne distance dans des verres de phosphates, thèse de l'Université d'Orléans, pp. 189, 2001.

RT1. Étude de la synthèse d'agrégats supportés par pulvérisation plasma, rapport de DEA, Université d'Orléans, pp. 40, 1998.

6. Montage de projet européen

Dans le cadre de mon séjour à l'Empa, j'ai pu monter en 2011 un dossier de demande de financement au FNS (Fonds National Suisse) dans le cadre de projet DACH pour deux thèses. Le projet « Experimental study and thermodynamic modelling of calcium aluminate cements », malheureusement rejeté, impliquait l'Empa ainsi que l'Université d'Erlangen en Allemagne (Prof. J. Neubauer et Prof. F. Götz-Neunhoeffler).

7. Évaluation de la recherche

7.1. Rapporteur de revues

Rapporteur régulier :

Cement and Concrete Research (facteur d'impact : 3.1): 36 articles depuis 2005

Rapporteur occasionnel pour:

- *Advances in applied ceramics*, (0.7)
- *Annales de chimie*, (0.3)

- *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, (1.4)
- *Construction and Building Materials*, (2.3)
- *Crystal Growth and Design*, (4.7)
- *Journal of Applied Crystallography* (3.3)
- *Journal of Colloid and Interface Science*, (3.2)
- *Journal of Materials in Civil Engineering*, (1.0)
- *Journal of Materials Science*, (2.2)
- *Journal of Non-Crystalline Solids*, (1.6)
- *Journal of thermal analysis and calorimetry*, (2.0)
- *Materials and Structures*, (1.2)
- *Materials Research*.

7.2. Comité scientifique

Membre du comité scientifique du 2nd International Symposium on Cement-based Materials for Nuclear Wastes, Avignon, 03- 06 juin 2014.

8. Activités collectives

Auteur- contributeur à l'atelier de réflexion prospective (ARP) MERMED (mer Méditerranée) de l'ANR : « Adaptation aux changements environnementaux en mer Méditerranée : quelles recherches et quels partenaires ? », groupe de travail thématique 3 : « Maitriser les effets et les conséquences des activités maritimes et terrestres qui impactent la mer Méditerranée. » ; projet en cours (avril 2013- septembre 2014).

Membre du réseau ENMat (European Network of Materials Research Centres). Ce réseau regroupe des laboratoires de recherche européens travaillant dans le domaine des matériaux. Le but de ce réseau est de fédérer des laboratoires autour de différentes thématiques et de pouvoir répondre à des appels à projets au niveau européen.

2ème Partie

Synthèse des activités de recherche et perspectives

1. Introduction

Le béton, principalement à base de ciment Portland, est le matériau le plus utilisé sur Terre après l'eau. La production mondiale totale de ciment était estimée pour l'année 2011 à environ $3,6 \cdot 10^9$ tonnes [1]. Selon le conseil mondial des affaires pour le développement durable (WBSD) [2], la production devrait croître de 0,8 à 1,2 % par an pour atteindre entre $3,7$ et $4,4 \cdot 10^9$ tonnes en 2050 (Figure 2). En 2015- 2030, la production en Chine devrait représenter la moitié de la production mondiale puis diminuer. À partir de 2030, la production devrait augmenter fortement en Inde, Afrique- Moyen-Orient, Amérique latine et dans les pays émergents d'Asie. Cette production permet de fabriquer plus de 6 km^3 de béton par an soit environ 1 m^3 de béton par personne et par an [3].

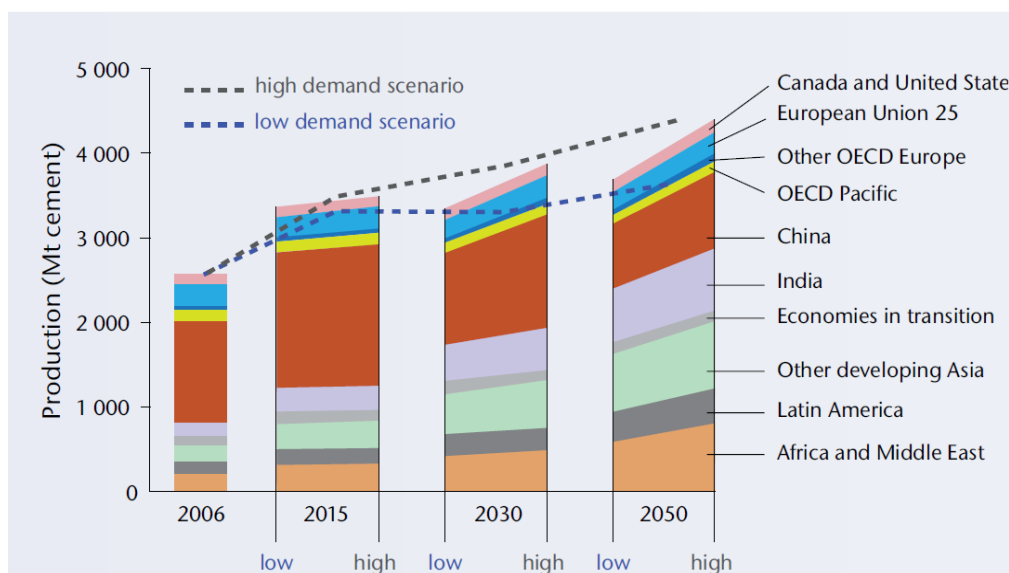


Figure 2: Prévision de la production globale de ciment selon le WBSD [2].

Toutefois, cette production a un impact important sur l'environnement de par l'émission de CO_2 et la consommation en granulats naturels. La quantité émise de CO_2 est d'environ 0,08 tonne par tonne de béton produite et on estime que l'industrie cimentière est à elle seule responsable de 5 % de l'émission totale de CO_2 anthropogénique [3]. L'émission de CO_2 par l'industrie cimentière se partage, de façon à peu près équivalente, entre l'utilisation des combustibles et les réactions chimiques (décarbonatation du calcaire) lors de la fabrication du clinker¹. Depuis le choc pétrolier des années 70, il est possible de développer des usines efficaces du point de vue énergétique. Aussi, une forte diminution de l'émission de CO_2 ne

¹ Le clinker résulte de la cuisson à environ $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ d'un mélange composé d'environ 80 % de calcaire et de 20 % d'argile.

peut se faire qu'au travers de la diminution de la teneur en clinker dans le ciment ou/ et d'un changement de composition du clinker Portland. En parallèle, il est nécessaire de pouvoir maîtriser et améliorer la durabilité de ces matériaux. Le coût pour maintenir en état et remplacer les infrastructures est particulièrement important ; par exemple, on estime à 1.6 billion de dollars, l'investissement nécessaire pour revenir à une infrastructure normale aux États-Unis [4].

L'utilisation de co-produits comme les laitiers est une stratégie possible pour diminuer la teneur en clinker du ciment. On assiste à une utilisation croissante de matériaux cimentaires de substitution (SCMs²), soit pré mélangés et broyés avec le clinker, soit venant en supplément pendant la fabrication du ciment. Parmi ces SCMs, nous trouvons essentiellement le calcaire, les laitiers de hauts fourneaux, les cendres volantes, de la fumée de silice, du métakaolin, de la cendre de balles de riz ou encore des pouzzolanes naturelles. Ces SCMs peuvent également être utilisés pour améliorer les propriétés du béton, par exemple en termes d'ouvrabilité ou de durabilité. Leurs teneurs dans la composition du ciment sont réglementées par la norme NF-EN 197-1. Par exemple, le CEM V ne contient qu'entre 20 et 29 % en masse de clinker. Toutefois, les SCMs réagissent généralement plus lentement que le clinker limitant ainsi les niveaux de substitution et leurs comportements vis-à-vis des adjuvants ne sont pas toujours bien maîtrisés [5].

Une autre piste intéressante consiste à utiliser non plus des ciments à base de Portland, mais des ciments à base de (sulfo) aluminat de calcium. Ces systèmes sont plus efficaces que le Portland en termes d'émission de CO₂ [3]. Contrairement au ciment Portland où les principales propriétés telles que la résistance mécanique sont dues à la présence de silicate de calcium hydraté, ces ciments développent des hydrates à base de sulfo aluminat de calcium. Ces ciments couvrent actuellement des applications spécifiques et peuvent entrer par exemple dans la composition de mortiers de réparation, de scellement, de ragréage de sol, de colle à carrelage... Leur application dans le béton reste pour le moment limitée à la Chine où une large gamme de ciments à base de ye'elimate a été développée sous le nom de « Third cement series » (TCS) [6]. Toutefois, Lafarge prévoit de lancer en 2014 le clinker Aether, composant de base pour des ciments à moindre empreinte carbone. A base de bélite et de ye'elimate, les émissions de CO₂ sont réduites de 25 à 30 % par rapport au ciment Portland classique, dont il conserve les propriétés. Cette amélioration est rendue possible par la combinaison de la baisse du taux de calcaire et, en augmentant ceux de l'argile, du gypse ou de la bauxite, d'une

² SCMs : Supplementary Cementitious Materials

température de cuisson moindre (environ 1 300°C) et d'un broyage plus aisé, qui nécessite ainsi moins d'énergie.

La compréhension des mécanismes d'hydratation du ciment Portland ou alumineux, avec ou sans SCMs, constitue depuis des décennies un champ d'investigation important. La chimie de ces systèmes peut être relativement complexe toutefois l'approche thermodynamique peut faciliter la compréhension de l'impact de différents facteurs tels que la composition, l'hydratation, la lixiviation, la carbonatation ou encore la température [7]. La modélisation thermodynamique permet de prédire l'assemblage de phases à long terme et de faire varier de nombreux paramètres sans avoir un recours systématique à l'approche expérimentale qui peut être longue et coûteuse. C'est dans ce contexte qu'a été fondé le consortium européen Nanocem en 2004 porté par l'EPFL et regroupant des partenaires académiques (22) et industriels (11). Les objectifs sont de promouvoir la recherche fondamentale dans le domaine des ciments et bétons, de favoriser la dissémination des informations et encourager les échanges entre chercheurs et industriels.

Les travaux de recherche que j'ai eu l'occasion de mener depuis la fin de ma thèse se situent au cœur de la problématique qui vient d'être évoquée. Ils concernent pour l'essentiel la caractérisation et suivi de l'hydratation des matériaux cimentaires pouvant être soumis à des conditions environnementales entraînant une dégradation (attaque sulfatique, présence d'eau de mer sous différentes conditions de pression, de température...). Dans la suite de ce manuscrit, j'essaierai de montrer comment les travaux de recherche auxquels j'ai participé ont contribué à la caractérisation et la compréhension des phénomènes d'hydratation dans différents systèmes cimentaires. Un intérêt tout particulier sera porté à l'approche thermodynamique.

Notation : Les formules chimiques en chimie du ciment sont souvent présentées comme une somme d'oxydes (par exemple le silicate tricalcique Ca_3SiO_5 peut s'écrire 3CaO SiO_2). Il est courant d'utiliser les abréviations suivantes pour simplifier les formules (ainsi le silicate tricalcique Ca_3SiO_5 peut s'écrire C_3S) [8]:

$\text{C} = \text{CaO}$	$\text{S} = \text{SiO}_2$	$\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{M} = \text{MgO}$	$\text{K} = \text{K}_2\text{O}$	$\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$	$\text{N} = \text{Na}_2\text{O}$
$\text{T} = \text{TiO}_2$	$\text{P} = \text{P}_2\text{O}_5$	$\text{H} = \text{H}_2\text{O}$	$\bar{\text{C}} = \text{CO}_2$

Tableau 4: Notation utilisée en chimie du ciment.

2. L'approche thermodynamique

2.1. Positionnement

Le mélange d'eau et de ciment constitue un système hétérogène et il est possible, en principe, d'appliquer les concepts de la thermodynamique aux réactions d'hydratation. La modélisation thermodynamique peut potentiellement permettre de comprendre l'effet de différents paramètres tels que le changement de composition ou encore la variation de température. Cette approche peut prédire rapidement l'assemblage de phases à long terme résultant de la variation d'un ou plusieurs paramètres sans avoir recours à de longues et coûteuses expériences. L'intérêt est donc d'autant plus grand que la quantité et la diversité des combinaisons ciment Portland ou non et SCM sont importantes. Même si la composition des systèmes de ciments hydratés reste complexe, l'outil informatique et la disponibilité de programmes adéquats permettent de réaliser ces modélisations très rapidement. Nous pouvons constater actuellement une diffusion et un intérêt croissant de cette approche que ce soit dans le milieu académique ou industriel. Cette approche est utilisée depuis longtemps par les géochimistes qui ont développé plusieurs codes tels que PHREEQC [9], CHESS [11] ou encore GEMS [14, 13]. Nous verrons par la suite que cette approche thermodynamique nécessite une base de données, par exemple les produits de solubilité et les constantes de stabilité des complexes, associée aux espèces solides, liquides et gazeuses qui peuvent se former dans le système. Ce n'est pas tant le logiciel qui est important mais la fiabilité de cette base de données [7]. Certaines espèces, couramment rencontrées par les géochimistes (par exemple le gypse et les carbonates) ont déjà fait l'objet d'études nombreuses et leurs données sont validées. A côté de cette base est venue se greffer la base associée aux ciments contenant des espèces plus spécifiques à ce domaine. Plusieurs bases de données sont disponibles [7], l'une des plus récentes a été constituée à partir 2007/ 2008. On pourra par exemple se référer à la thèse de Thomas Matschei [12] qui s'est déroulée conjointement à l'Université d'Aberdeen et l'Empa dans le cadre de Nanocem. Cette base est disponible sur internet [15, 16, 17,] et peut être utilisée conjointement avec le logiciel GEMS.

Mon passage à l'Empa de 2009 à 2012 m'a permis de me familiariser avec cette approche à travers les travaux de deux thèses [Th2, Th3]. Un projet qui pourrait se concrétiser dans les deux à trois prochaines années est l'extension de cette base de données aux ciments de phosphates à travers une collaboration entre le C2MA, l'Empa et le CEA Marcoule. Ces ciments de phosphates sont étudiés depuis peu au C2MA par le pôle MPA pour leurs propriétés de retardateurs de flamme. Le laboratoire a commencé à s'intéresser aux

retardateurs de flamme il y a un peu plus de 15 ans sous l'impulsion de José Lopez Cuesta et ce sujet constitue un des liens entre nos deux pôles.

2.2. Problématique

Le logiciel GEMS se base sur le principe de minimisation de l'énergie libre. Cette grandeur thermodynamique introduite par Gibbs caractérise une réaction spontanée : sa variation est toujours négative dans le cas d'une réaction spontanée que celle-ci soit exothermique ou endothermique. Ainsi, pour déterminer la composition à l'équilibre, la seule propriété nécessaire est la fonction enthalpie libre. Nous rappelons ici brièvement le principe du calcul, le lecteur pourra se reporter à l'excellent ouvrage d'Appelo en support du logiciel PHREEQC pour des exemples plus détaillés [10].

2.2.1. Principe du calcul

L'enthalpie libre G d'un mélange de n espèces chimiques contenant x_i moles de l'espèce i peut s'exprimer selon [18] :

$$G(X) = \sum_{i=1}^n g_i \quad (\text{Éq. 1})$$

avec :

$X = (x_1, x_2, x_3 \dots x_n)$, le nombre de moles des différentes espèces i ,

$$g_i = x_i \left[c_i + \ln \left(\frac{x_i}{\bar{x}} \right) \right] \quad (\text{Éq. 2})$$

$$c_i = \left(\frac{G^0}{RT} \right)_i + \ln P$$

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{Éq. 3})$$

La détermination de la composition à l'équilibre thermodynamique revient à trouver un ensemble de valeurs non négatives x_i qui minimise l'équation 1 et satisfasse la conservation de la masse :

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} x_i = b_j \quad (j=1,2,\dots,m) \quad (\text{Éq. 4})$$

n : nombre d'espèces chimiques (quartz, alite,...)

m : nombre de différents types d'atomes (Ca, Si,...)

a_{ij} : nombre d'atome de l'élément j dans la formule de l'espèce chimique n (par exemple trois Ca dans l'alite,...)

b_j : nombre de moles de l'élément j dans le mélange

Il est donc nécessaire de connaître l'enthalpie libre G^0 des différentes espèces chimique i afin de déterminer la composition à l'équilibre thermodynamique.

2.2.2. Détermination de l'enthalpie libre

On suppose la réaction de dissolution suivante du composé AB à une température T :



La constante de solubilité K_s^{AB} associée à la réaction est égale à :

$$K_s^{AB} = \{A^+\} \{B^-\} \text{ à la température } T.$$

Les $\{ \}$ désignent l'activité chimique de l'espèce qui se différencie de la concentration. Les interactions électrostatiques et la présence de complexes aqueux amoindrissent le potentiel de réactivité de ces espèces. Le terme de concentration est donc corrigé par un coefficient appelé coefficient d'activité γ . Ce coefficient d'activité dépend de la force ionique de la solution. Selon la force ionique de la solution, on pourra choisir la formule empirique adéquate pour le calcul de ce coefficient [10]. Nous pouvons donc à partir des mesures de concentrations en solution calculer la constante de solubilité.

La constante de solubilité est reliée à l'enthalpie libre par la relation suivante :

$$G_0^T(\text{réaction}) = -RT \ln K_s^T = G_0^T(AB) - G_0^T(A^+) - G_0^T(B^-)$$

À partir du calcul de la constante de solubilité, des valeurs d'énergie libre des espèces A^+ et B^- (les énergies libres des espèces courantes sont tabulées [19]), il est alors possible de calculer l'énergie libre de l'espèce AB.

La base de données doit donc comprendre pour une réaction de type $AB \leftrightarrow A^+ + B^-$:

- la spéciation chimique des différentes espèces,
- l'enthalpie libre de AB associée à la réaction pour une température T ou la constante de solubilité.

Dans la suite de ce manuscrit, seront présentés quelques exemples sur lesquels j'ai pu participer dans le cadre de trois thèses [Th2, Th3, Ét2] afin de compléter la base de données associée aux ciments.

2.3. Détermination des produits de solubilité dans quelques phases AFm

2.3.1. Les phases AFm

Les principaux produits d'hydratation des ciments Portland ordinaires sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H), la portlandite (CH), l'ettringite ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) et les phases de type AFm tel le monosulfate ($C_4A\bar{S}H_{12}$). Les phases de type AFm appartiennent à la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+}(\text{OH})_2][X_{x/m}^{m-}, n\text{H}_2\text{O}]$ avec M^{2+} , M^{3+} : cations métalliques divalents et trivalents et X^{m-} anions inorganiques et plus particulièrement à la famille des hydrocalumites $[\text{Ca}_2M(\text{OH})_6]^+ [X_{1/m}^{m-}, n\text{H}_2\text{O}]$. Les hydrocalumites sont formées par un empilement de feuillets de type brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dans lesquels une fraction de l'élément divalent Ca est substituée par un ion métallique trivalent M (par exemple Al ou Fe). Cette substitution crée un excédent d'une charge positive compensée par l'anion intercalé. Nous présentons sur la Figure 3 un exemple de phase AFm où le cation trivalent est Fe et l'anion CO_3^{2-} .

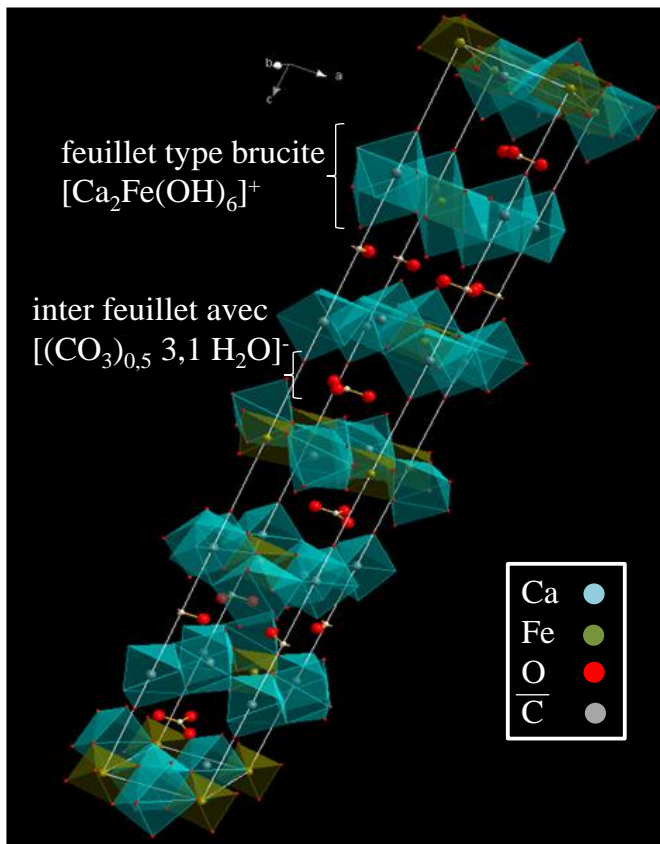


Figure 3: Exemple de phase AFm, le $[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6]^+ [(\text{CO}_3^{2-})_{0,5}, 3.1\text{H}_2\text{O}]$ [P16].

De par leur structure, les hydrocalumites présentent une grande diversité d'intercalation soit par la modification de la composition chimique du feuillet de type brucite, soit par la modification du domaine interfeuillet. Ces modifications peuvent amener la formation de solutions solides dans ces phases AFm qu'il est nécessaire de prendre en compte dans la modélisation thermodynamique.

2.3.2. Étude du système $[\text{Ca}_2 \text{Fe}_{(1-x)} \text{Al}_x (\text{OH})_6]^+[(\text{CO}_3^{2-})_{0.5} n \text{H}_2\text{O}]$

Les ciments Portland ordinaires contiennent 3 à 4 % en masse d'oxyde de fer Fe_2O_3 . Au cours de l'hydratation, il est pour le moment difficile de savoir dans quelles phases peut aller s'incorporer le fer (ettringite, AFm, hydrograndite, hydroxyde de fer...). La phase AFm, de par sa grande diversité d'intercalation, apparait comme candidat potentiel. Les travaux menés dans le cadre de la thèse de Belay Dilnesa ont permis d'étudier, entre autres, le système $[\text{Ca}_2 \text{Fe}_{(1-x)} \text{Al}_x (\text{OH})_6]^+[(\text{CO}_3^{2-})_{0.5} n \text{H}_2\text{O}]$ [Th3, P16, CoA5].

Si la structure cristallographique du pôle $[\text{Ca}_2 \text{Al} (\text{OH})_6]^+[(\text{CO}_3^{2-})_{0.5} n \text{H}_2\text{O}]$ ($x = 1$, monocarbonate d'aluminium, Al-Mc) était déjà connue [21, 22], nous n'avions pas de description de l'autre composition $[\text{Ca}_2 \text{Fe} (\text{OH})_6]^+[(\text{CO}_3^{2-})_{0.5} n \text{H}_2\text{O}]$ ($x = 0$, monocarbonate de fer, Fe-Mc). La synthèse étant effectuée, nous avons demandé à nos collègues de l'université de Clermont-Ferrand (Guillaume Renaudin et Adel Mesbah), qui possèdent une expérience de plusieurs années dans la description des phases AFm, de nous aider. Cette collaboration a permis de déterminer la structure de cette phase à partir des données de diffraction des rayons X sur poudre obtenues à l'ESRF de Grenoble (Figure 3, [P16]) et de la comparer au monocarbonate ($x=1$). La structure du Fe-Mc présente une symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$, la forme de plus haute symétrie observée dans les phases AFm. La principale différence avec la structure Al-Mc (symétrie triclinique $P1$ ou $P\bar{1}$ [21, 22]) réside dans la position du groupe carbonate de l'interfeuillet. Dans le cas de la structure Al-Mc, le groupement carbonate est lié au feuillet principal par la mise en commun d'un atome d'oxygène alors que ce groupement apparait faiblement lié au feuillet principal dans le cas de la structure Fe-Mc. Cette différence se traduit par une distance interfeuillet plus importante dans le composé Fe-Mc (0.798 nm) que dans Al-Mc (0.757 nm). Le paramètre de maille a , représentatif des distances au sein du feuillet, est de 0.592 nm et 0.578 nm respectivement dans Fe-Mc et Al-Mc. Cette différence est principalement due au rayon ionique plus important du fer (0.0578 nm) comparé à celui de l'aluminium (0.051 nm) [34]. Ces différences importantes dans la symétrie et la position du groupement carbonate ne sont pas compatibles, a priori, avec l'existence d'une solution solide $[\text{Ca}_2 \text{Fe}_{(1-x)} \text{Al}_x (\text{OH})_6]^+[(\text{CO}_3^{2-})_{0.5}$

n H₂O]. Cette absence de solution solide est confirmée par l'évolution avec x du paramètre de maille a et de la distance interfeuille (Figure 4). Nous n'observons pas de phase intermédiaire entre les deux extrêmes ni de variation de leur paramètre indiquant une substitution entre Al et Fe. Cette absence de solution solide est également confirmée par l'évolution avec x des différentes concentrations ioniques (Ca, Al, Fe, on pourra se reporter à [P16] pour plus de détails).

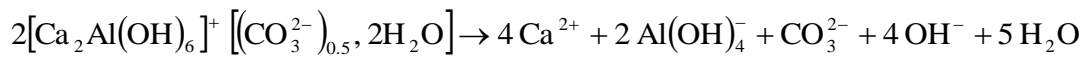
La composition des solutions en équilibre avec Al-Mc et Fe-Mc a été déterminée pour une température de 20°C et est reportée dans le Tableau 5 et a permis de déterminer les produits de solubilité de ces phases (les travaux de thèse présentent également les résultats à 50°C [Th3]).

Ca (mmol.l ⁻¹)	Al (mmol.l ⁻¹)	Fe (mmol.l ⁻¹)	K (mmol.l ⁻¹)	pH	phases présentes	log K
3.77	-	0.0004	89	13.06	Fe-Mc ; C ; P	-34.98
0.12	2.08	-	94	13.02	Al-Mc ; C	-32.14

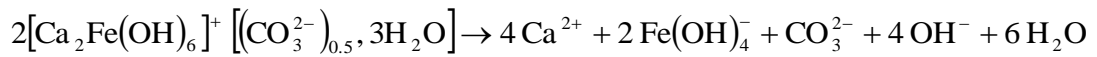
Tableau 5: Concentrations ioniques mesurées et produits de solubilité des phases Al-Mc et Fe-Mc, P : portlandite, C : calcite.

La concentration en ions carbonates CO₃²⁻ est difficilement mesurable et nous avons supposé la solution en équilibre avec la calcite.

Les produits de solubilité des phases Al-Mc et Fe-Mc sont respectivement associés aux réactions suivantes :



$$K_{\text{Al-Mc}} = \left\{ \text{Ca}^{2+} \right\}^4 \left\{ \text{Al}(\text{OH})_4^- \right\}^2 \left\{ \text{CO}_3^{2-} \right\} \left\{ \text{OH}^- \right\}^4$$



$$K_{\text{Fe-Mc}} = \left\{ \text{Ca}^{2+} \right\}^4 \left\{ \text{Fe}(\text{OH})_4^- \right\}^2 \left\{ \text{CO}_3^{2-} \right\} \left\{ \text{OH}^- \right\}^4$$

Le logarithme du produit de solubilité de Fe-Mc est de deux à trois ordres de grandeur inférieur à celui de Al-Mc. Cette étude n'est qu'une étape dans la modélisation thermodynamique puisqu'il est nécessaire de répéter cet exercice pour l'ensemble des hydrates présents.

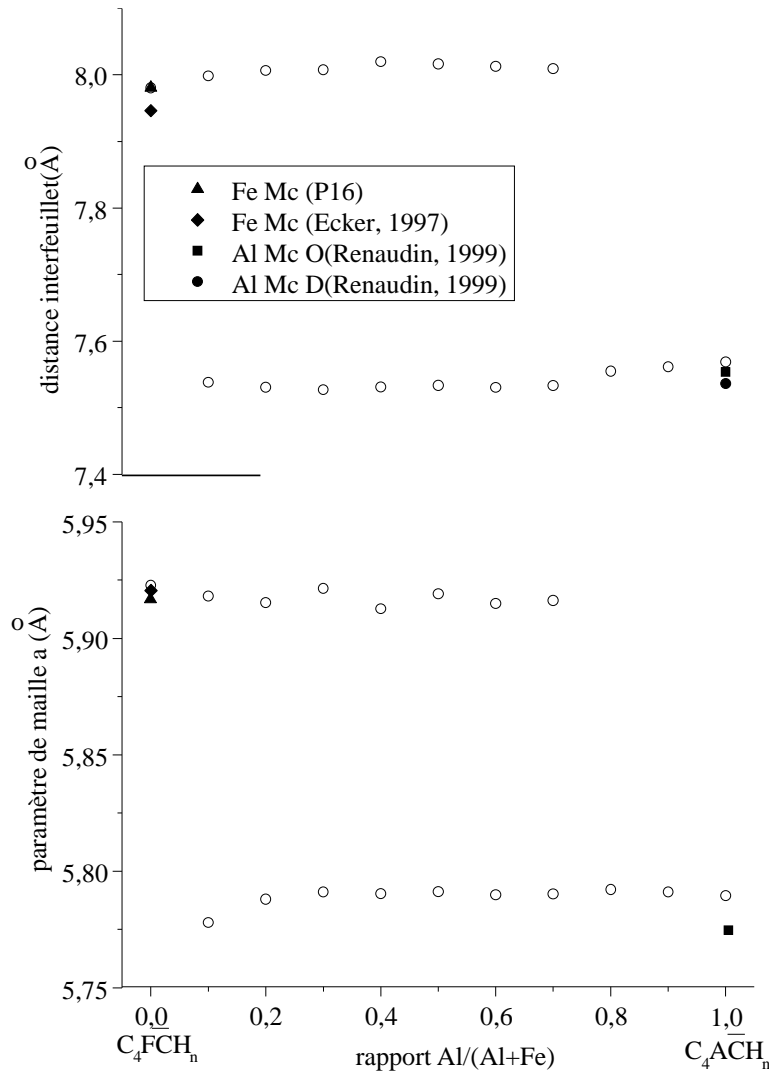


Figure 4: Paramètre de maille a et distance interfeuillelet obtenus après affinement de Le Bail sur le composé $[Ca_2 Fe_{(1-x)} Al_x (OH)_6]^+ [(CO_3^{2-})_{0.5} n H_2O]$ [Th4, P16, CoA5], comparaison avec les données sur le Fe-Mc [35] et Al-Mc [21, 22].

2.3.3. Étude du système $[Ca_2 Al (OH)_6]^+ [(SO_4^{2-}, CrO_4^{2-})_{0.5} n H_2O]$ [P22]

Pour garantir la sécurité de l'entreposage de déchets, ceux-ci peuvent être mélangés à des matériaux cimentaires. Au cours de l'hydratation, ces matériaux cimentaires peuvent neutraliser les métaux lourds présents dans les déchets par incorporation dans des phases insolubles. Le chrome hexavalent Cr(VI) est un contaminant toxique particulièrement soluble dans des solutions alcalines. Le Cr(VI) peut provenir du clinker (lors du procédé de clinkerisation, le Cr(III) présent à hauteur d'environ 60 ppm dans les matériaux de base, est oxydé en Cr(VI)) et des déchets. Les tests de lixiviation sur des mortiers montrent une teneur en Cr dans la solution plus faible que celle attendue [23] sans doute due à l'incorporation du Cr(VI) dans des hydrates. Dans le cadre de la thèse de Sabine Leisinger à l'EAWAG, des études ont été menées sur l'incorporation du chrome dans l'ettringite et les phases AFm [Th2,

P11, P22]. Afin d'illustrer le cas des solutions solides au sein des phases AFm, nous prendrons comme exemple le système $[\text{Ca}_2 \text{Al} (\text{OH})_6]^+ [(\text{SO}_4^{2-}, \text{CrO}_4^{2-})_{0.5} n \text{H}_2\text{O}]$ [P22].

La structure cristallographique du pôle SO_4 -AFm a précédemment été décrite par Allmann [24] et deux structures ont été proposées pour le pôle CrO_4 -AFm par Ségni et Rapin [25, 26]. L'empilement des feuillets et l'arrangement des anions dans l'interfeuille entraînent une symétrie $R 3$ pour SO_4 -AFm et $P 3$ pour CrO_4 -AFm. Le tétraèdre SO_4^{2-} est situé au centre de l'interfeuille avec trois oxygènes proches de groupes hydroxyles d'un feuillet de type brucite et le quatrième proche d'un groupe hydroxyle du feuillet de type brucite opposé. Dans le cas de CrO_4^{2-} , la configuration est semblable selon la structure proposée par Rapin [26] mais elle diffère légèrement dans la structure proposée par Ségni [25] : le quatrième oxygène du tétraèdre CrO_4^{2-} est ici en commun avec le polyèdre d'oxyde de calcium de la couche de type brucite. Le calcium est en coordinence sept, et cet oxygène appartient soit à une molécule d'eau soit au tétraèdre CrO_4^{2-} . La structure peut alors se décrire comme un empilement de deux types de couche : l'une négativement chargée $[\text{Ca}_2 \text{Al} (\text{OH})_6 \text{CrO}_4 \text{H}_2\text{O}]^-$ et l'autre positivement chargée $[\text{Ca}_2 \text{Al} (\text{OH})_6 2\text{H}_2\text{O}]^+$ avec des molécules d'eau dans l'interfeuille [27]. Ce greffage de l'anion de l'interfeuille à la couche de type brucite via un oxygène du polyèdre de calcium a également été observé dans d'autres types de composés AFm telles que CO_3 -AFm [21] et NO_3 -AFm [28]. Il pourrait expliquer pourquoi nous observons une solution solide entre les deux pôles OH-AFm et SO_4 -AFm et non entre les deux pôles CO_3 -AFm et SO_4 -AFm [16]. Toutefois, des études récentes ont montré que les scénarios pouvaient être multiples dans ces composés AFm, par exemple une solution solide est observée entre les pôles CO_3 -AFm et Cl-AFm avec les anions, localisés dans l'interfeuille, qui occupent aléatoirement le même site cristallographique [29]. Aucun greffage n'est observé dans le composé (CO_3, Cl) -AFm alors qu'un greffage est mis en évidence dans le monocarbonate [21]. Il n'est donc pas évident même en connaissant précisément la structure des pôles de prédire si une solution solide se forme ou non.

Lors de cette étude, nous n'avons pas pu malheureusement trancher entre les deux structures proposées pour le pôle CrO_4 -AFm de par la forte orientation préférentielle et la largeur importante des pics du diffractogramme. Nous avons pu néanmoins déduire des diffractogrammes la variation de l'espace interfeuille avec la teneur en CrO_4 (Figure 4). Un paramètre important lors du suivi de ce paramètre est l'humidité relative. Nous avons pu observer lors d'expériences de diffraction de rayons X menées en chambre à humidité relative contrôlée que les phases CrO_4 -AFm et SO_4 -AFm pouvaient absorber de l'eau dans

l'interfeuillet lorsque le taux d'humidité augmentait et que ce processus était réversible dans un temps de l'ordre de la minute (Figure 6).

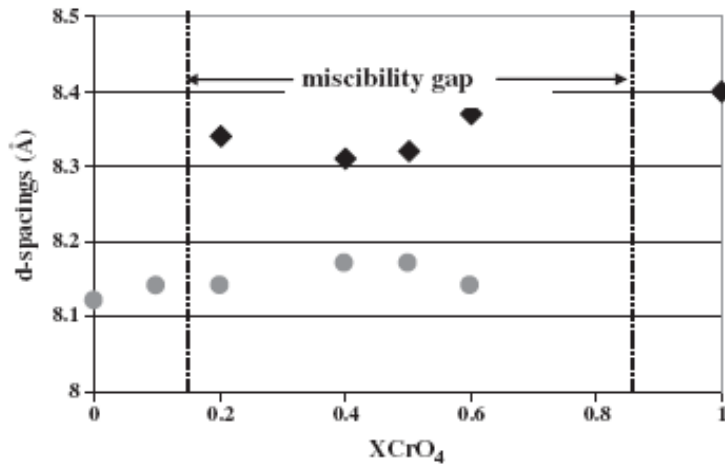


Figure 5: Distance interfeuillet obtenue après affinement de Le Bail sur les composés $[\text{Ca}_2 \text{Al} (\text{OH})_6]^+ [((1-x)\text{SO}_4^{2-}, x\text{CrO}_4^{2-})_{0.5} n \text{H}_2\text{O}]$ et pour une humidité relative de l'ordre de 30% [P22].

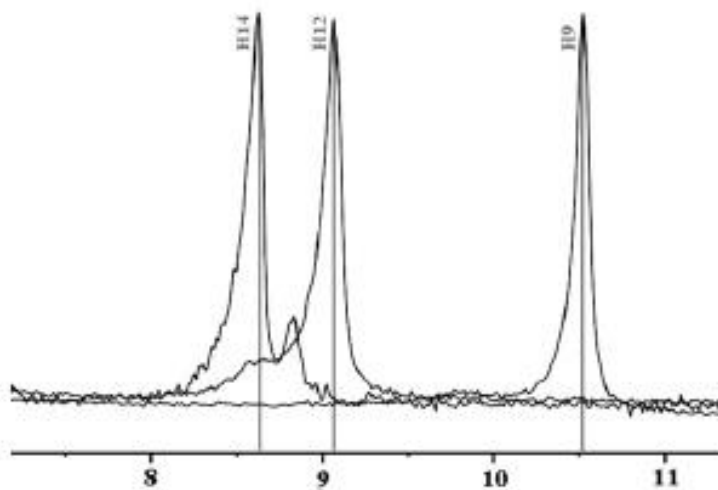


Figure 6: Diffractogrammes du composé $[\text{Ca}_2 \text{Al} (\text{OH})_6]^+ [(\text{CrO}_4^{2-})_{0.5} n \text{H}_2\text{O}]$ entre 7 et 11.5°, CuK α réalisés en chambre à humidité contrôlée [P22]. Le pic observé est associé au plan (003) et se déplace en fonction de l'humidité relative : de H9 (humidité relative 30 %, n=9 selon la fiche PDF correspondante 00-042-0063) à H14 (humidité relative à 98 %, n=14 selon la fiche PDF correspondante 00-052-0654).

Les données de diffraction suggèrent une lacune de miscibilité dans le système $[\text{Ca}_2 \text{Al} (\text{OH})_6]^+ [((1-x)\text{SO}_4^{2-}, x\text{CrO}_4^{2-})_{0.5} n \text{H}_2\text{O}]$ pour x compris inférieur à 0.2 et supérieur à 0.6. Pour x = 0.6, l'intensité du pic associé au SO₄-AFm est extrêmement faible. Malheureusement, l'absence de données pour x > 0.6 ne permet pas de fixer précisément le seuil. Afin de simplifier la modélisation, notamment de l'expression des coefficients d'activité, on a supposé par la suite une lacune de miscibilité symétrique avec x compris entre 0.15 et 0.85.

Les constantes de solubilité de ces deux pôles ont été mesurées et sont en bon accord avec la littérature.

Pôle	constante de solubilité K	valeur
SO ₄ - AFm	$\{Ca^{2+}\}^4 \{Al(OH)_4^-\}^2 \{SO_4^{2-}\} \{OH^-\}^4 \{H_2O\}^6$	-29.7 +/- 0.4 [P22] -29.3 [30]
CrO ₄ - AFm	$\{Ca^{2+}\}^4 \{Al(OH)_4^-\}^2 \{CrO_4^{2-}\} \{OH^-\}^4 \{H_2O\}^6$	-28.4 +/-0.7 [P22] -30.0 +/-0.5 [30] -29.4 +/-0.3 [32]

Tableau 6: Produit de solubilité des pôles SO₄-AFm et CrO₄-AFm.

Le produit de solubilité total se définit selon la somme des produits de solubilité Q_i des pôles i de la solution solide, soit [20] :

$$\sum_{\text{pôle } i} Q_i = \{Ca^{2+}\}^4 \{Al(OH)_4^-\}^2 \{SO_4^{2-}\} \{OH^-\}^4 \{H_2O\}^6 + \{Ca^{2+}\}^4 \{Al(OH)_4^-\}^2 \{CrO_4^{2-}\} \{OH^-\}^4 \{H_2O\}^6$$

$$\sum_{\text{pôle } i} Q_i = \{Ca^{2+}\}^4 \{Al(OH)_4^-\}^2 \left[\{SO_4^{2-}\} + \{CrO_4^{2-}\} \right] \{OH^-\}^4 \{H_2O\}^6$$

Lorsque le système solution solide- solution aqueuse est à l'équilibre thermodynamique, nous avons :

$$\left(\sum_{\text{pôle } i} Q_i \right)_{\text{eq}} = \{Ca^{2+}\}^4 \{Al(OH)_4^-\}^2 \left[\{SO_4^{2-}\} + \{CrO_4^{2-}\} \right] \{OH^-\}^4 \{H_2O\}^6 = a_{SO_4-AFm} K_{SO_4-AFm} + a_{CrO_4-AFm} K_{CrO_4-AFm}$$

$$\left(\sum_{\text{pôle } i} Q_i \right)_{\text{eq}} = x_{SO_4-AFm} \gamma_{SO_4-AFm} K_{SO_4-AFm} + x_{CrO_4-AFm} \gamma_{CrO_4-AFm} K_{CrO_4-AFm}$$

où a_i représente l'activité des pôles i au sein de la solution solide, γ_i le coefficient d'activité du pôle i dans la solution solide et x_i la fraction molaire du pôle i dans la solution solide.

Les coefficients d'activité, dans le cas d'une solution solide régulière (i.e. solution dont l'entropie de mélange est nulle, ce qui suppose qu'il n'y a pas de changement de volume au sein de la solution solide) et dont la lacune de miscibilité est symétrique selon x, peuvent se modéliser selon le modèle de Redlich-Kister [33] :

$$\ln(\gamma_{SO_4-AFm}) = a_0 x_{CrO_4-AFm}^2$$

$$\ln(\gamma_{CrO_4-AFm}) = a_0 x_{SO_4-AFm}^2 \quad \text{où } a_0 \text{ est un paramètre ajustable sans dimension.}$$

Nous avons alors :

$$\left(\sum_{\text{pôle } i} Q_i \right)_{\text{eq}} = \exp(a_0 x_{CrO_4-AFm}^2) x_{SO_4-AFm} K_{SO_4-AFm} + \exp(a_0 x_{SO_4-AFm}^2) x_{CrO_4-AFm} K_{CrO_4-AFm}$$

Dans le diagramme $\log\left(\sum_{\text{pôle } i} Q_i\right)_{\text{eq}}$ en fonction de la fraction molaire de CrO_4 dans la solution solide, cette courbe s'appelle le « solidus ».

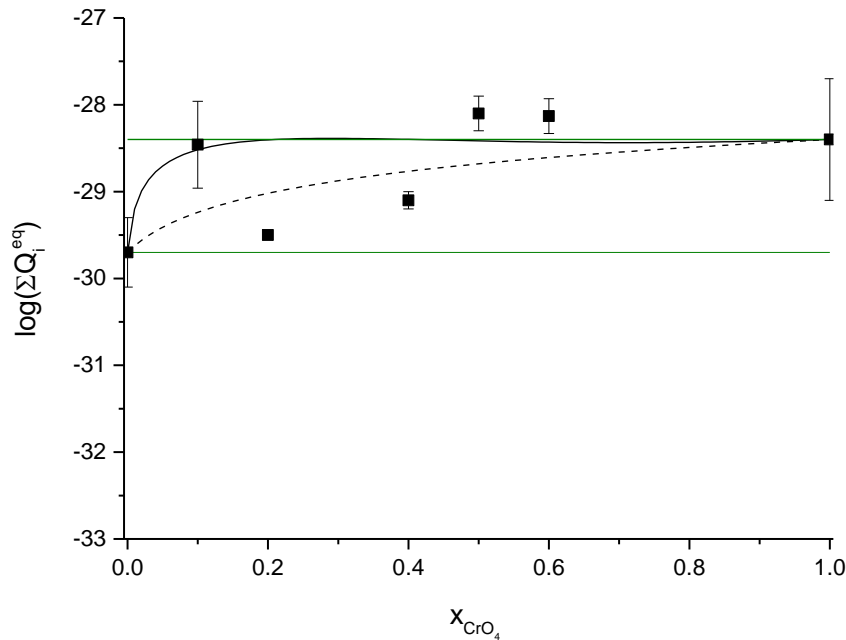


Figure 7: Variation du produit de solubilité totale en fonction de la fraction molaire de CrO_4 dans la solution solide. La courbe noire en trait plein représente la solution solide avec une lacune de miscibilité pour $0.15 < X_{\text{CrO}_4} < 0.85$; la courbe noire en pointillé représente le cas de la solution solide idéale ; les traits horizontaux verts, le cas où il n'existe pas de solution solide [P22].

Cette étude illustre la démarche dans le cas d'une solution solide mais dans ce cas, il faut reconnaître que la faible différence entre le produit de solubilité des pôles, la barre d'erreur sur les mesures expérimentales, les différents états d'hydratation des phases AFm amènent à de la prudence quant à la conclusion de cette étude.

3. Caractérisation des matériaux anhydres

3.1. Positionnement

La première étape, avant tout début de simulation thermodynamique, consiste à caractériser le plus précisément possible les matériaux de départ. La conservation de masse est l'une des équations fondamentales dans l'approche thermodynamique, il est important de connaître non seulement les différentes phases en présence mais également leurs compositions élémentaires. En effet, dans le cas des matériaux cimentaires, la composition des phases peut être différente de la composition des phases pures en raison des différentes substitutions

possibles. La diversité des matériaux et leur hétérogénéité nécessite l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation.

3.2. Caractérisation du ciment Portland anhydre

3.2.1. Caractérisation des ciments

L'analyse chimique des ciments est décrite dans la norme européenne NF EN 196-2 [36]. Toutefois, ces analyses peuvent être relativement longues et, en pratique, industriels et académiques ont le plus souvent recouru à des méthodes utilisant la fluorescence X et la diffraction des rayons X. Celles-ci ne sont pas pour le moment incluses dans la norme mais peuvent être utilisées comme variantes à condition qu'elles soient étalonnées par rapport à des matériaux de référence. Nous résumons dans le tableau ci-dessous les données qui caractérisent un ciment anhydre, celles-ci sont généralement fournies dans les publications et/ou dans les fiches techniques.

Donnée	technique
composition en oxides (CaO, Al ₂ O ₃ ,...)	fluorescence X
perte au feu	analyse thermique
teneur en CO ₂	analyse thermique
teneur en alcalins solubles	dissolution puis analyse par ICP
composition minéralogique (C ₃ S, C ₂ S...)	diffraction des rayons X- analyse Rietveld
distribution granulaire	granulométrie laser
surface Blaine	BET

Tableau 7: données classiques d'un ciment.

3.2.2. Analyse minéralogique

La qualité d'un béton peut être jugée en partie à travers sa résistance à la compression à 28 jours (il est également important de considérer l'aspect durabilité). Cette propriété dépend en partie de la proportion des différentes phases contenues dans le ciment de départ. Il existe plusieurs méthodes permettant d'obtenir la proportion de ces différentes phases dans le ciment anhydre. La thèse de Vanessa Kocaba [Th1], s'intégrant dans un programme de recherche financé par NANOCHEM, avait pour objectif, entre autres, de comparer les analyses minéralogiques quantitatives obtenues par ces différentes méthodes : calcul de Bogue, analyse Rietveld, microscopie électronique. La comparaison avec la résonance magnétique du solide

du silicium (RMN ^{29}Si) a également été effectuée sur ces mêmes matériaux lors d'une thèse menée en parallèle à l'université d'Aarhus par Sören Poulsen [37].

3.2.2.1. La formule de Bogue

La formule de Bogue, encore utilisée, est une simple transformation de l'analyse élémentaire par spectrométrie de fluorescence X (XRF) [38]. Elle suppose que les compositions des quatre phases majeures du ciment sont C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF et que la teneur en CaO déduite par XRF soit corrigée de la teneur en chaux libre. Nous pouvons alors poser l'équation suivante :

$$\begin{bmatrix} \text{CaO} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C^{\text{alite}} & C^{\text{belite}} & C^{\text{alu}} & C^{\text{ferr}} \\ S^{\text{alite}} & S^{\text{belite}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A^{\text{alu}} & A^{\text{ferr}} \\ 0 & 0 & 0 & F^{\text{ferr}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{C}_3\text{S} \\ \text{C}_2\text{S} \\ \text{C}_3\text{A} \\ \text{C}_4\text{AF} \end{bmatrix}$$

fluorescence X

composition des phases

inconnues

$$\begin{bmatrix} \text{C}_3\text{S} \\ \text{C}_2\text{S} \\ \text{C}_3\text{A} \\ \text{C}_4\text{AF} \end{bmatrix} = \left\{ \begin{bmatrix} C^{\text{alite}} & C^{\text{belite}} & C^{\text{alu}} & C^{\text{ferr}} \\ S^{\text{alite}} & S^{\text{belite}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A^{\text{alu}} & A^{\text{ferr}} \\ 0 & 0 & 0 & F^{\text{ferr}} \end{bmatrix} \right\}^{-1} \begin{bmatrix} \text{CaO} \\ \text{SiO}_2 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{bmatrix}$$

où C^{alite} représente la teneur en CaO dans l'alite.

Le calcul revient à une inversion de matrice 4x4 et une petite erreur, par exemple dans la détermination de CaO par XRF peut entraîner une erreur importante dans la détermination quantitative des phases. Ce dernier point est illustré par le calcul ci-dessous :

Nous prenons comme exemple une analyse donnant les teneurs massiques en oxydes suivantes : CaO : 64 % ; SiO_2 : 19 % ; Al_2O_3 : 7 % et Fe_2O_3 : 4 %. La formule de Bogue donne les valeurs suivantes pour les différentes phases : C_3S : 63.3 % ; C_2S : 6.8 % ; C_3A : 11.8 % et C_4AF : 12.2 %. La barre d'erreur usuelle sur la teneur en SiO_2 mesurée par XRF est de +/- 0.5 % en masse. Pour une augmentation de 1 % de la teneur en SiO_2 (20 %), le calcul donne 70.8 % de C_3S et une valeur négative pour la teneur en bélite. Cet exemple illustre la fiabilité douteuse du calcul de Bogue et la nécessité d'employer une autre méthode. Même si des améliorations peuvent être apportées à la formule de Bogue, par exemple par la prise en

compte de formules plus réalistes pour les quatre phases principales [40], le problème d'amplification des erreurs dû à l'inversion de la matrice persiste. Nous pouvons signaler ici, la très récente étude de Stutzman *et al.* [39] qui étudie de façon précise la propagation des erreurs induites par la méthode de Bogue. L'incertitude sur la phase alite de l'ordre de 10 % en masse est calculée à partir de l'incertitude sur les compositions des phases du clinker et de l'incertitude des données de fluorescence.

3.2.2.2. L'analyse par microscopie à balayage (MEB)

L'acquisition d'images par microscopie électronique à balayage en détection d'électrons rétrodiffusés (BSE) couplée à l'analyse dispersive en rayons X (EDX) peut être utilisée :

- pour obtenir la composition des phases constituant le mélange ; en effet, la composition des différentes phases du clinker peut différer considérablement des compositions des phases pures en raison des différentes substitutions possibles (par exemple Mg pour Ca dans l'alite). La Figure 8 donne un exemple de composition de phases dans le cas d'un ciment résistant aux sulfates. Les compositions sont déterminées sur une moyenne de 100 analyses EDX pour chaque phase. On pourra se reporter au tableau 4 dans [P12] pour d'autres exemples. Les compositions ainsi mesurées peuvent être utilisées dans les calculs de Bogue et Bogue inverse.

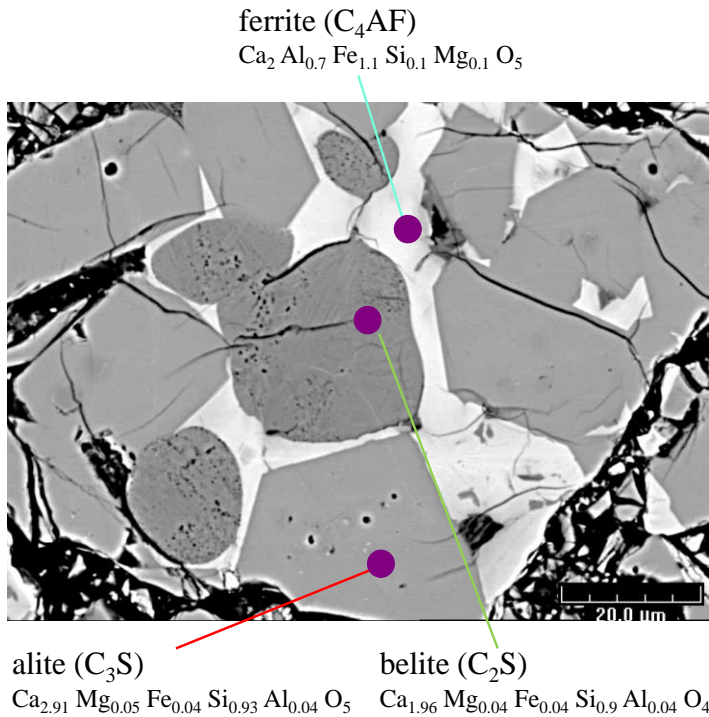


Figure 8: Image SEM-BSE d'une surface polie d'un ciment Portland résistant aux sulfates [Th1].

- pour obtenir le rapport alite sur bélite. Les images BSE sur section polie présentent les numéros atomiques moyens des minéraux sous forme de teintes de gris. Nous pouvons ainsi différencier les différentes phases du clinker. Selon la granulométrie du ciment, de 100 à 400 images BSE sont acquises, une grille de 7000 points est appliquée et à chaque point est attribué la phase alite, bélite ou autres (résine, aluminat, ferrite, gypse...). Cette méthode, décrite en détail dans [Th1], permet d'obtenir un rapport volumique entre l'alite et la bélite. Ce résultat se base sur le principe de Delesse [42] qui stipule l'égalité entre le pourcentage volume en trois dimensions et le pourcentage des surfaces deux dimensions mesuré sur une image. Toutefois cette technique présente l'inconvénient d'être relativement longue en termes d'acquisition et de préparation d'échantillon.

3.2.2.3. La diffraction des rayons X- analyse Rietveld

L'apparition récente de détecteur rapide en diffraction des rayons X combinée à l'analyse Rietveld ont permis un développement rapide de l'analyse quantitative avec de nombreuses applications industrielles par exemple dans les cimenteries pour le contrôle qualité du clinker [43]. L'approche Rietveld [44] consiste à simuler le diffractogramme de poudre complet à partir des modèles cristallographiques des phases qui composent l'échantillon. Cette approche a permis d'obtenir une amélioration de la quantification des

matériaux cimentaires à la fois dans la répétabilité et la reproductibilité [45, 46]. Nous n'allons pas détailler ici la méthode Rietveld mais brièvement rappeler son principe. On pourra se reporter à l'article [P12] et aux références citées pour une approche plus complète. La méthode Rietveld utilise le diffractogramme complet lors de la simulation ce qui permet de réduire les effets de recouvrement de pics. L'intensité en i est donnée par :

$$y_{ci} = \sum_p \left[S_p \sum_K p_K L_K |F_K|^2 \Phi(\Delta\theta_{iK}) P_K \right] + y_{cbi} \quad (\text{Éq. 5})$$

La somme s'effectue sur toutes les phases p de l'échantillon, K représente les indices h,k,l et :

y_{ci} : intensité calculée,

S_p : facteur d'échelle proportionnel au nombre de maille contribuant à la diffraction divisé par le volume de la maille,

p_K : facteur de multiplicité,

L_K : facteurs de Lorentz et de polarisation,

F_K : facteur de structure,

Φ : fonction profile,

P_K : fonction orientation préférentielle,

y_{cbi} : intensité calculée de la ligne de base.

La quantité minimisée par la méthode des moindres carrés est la somme sur tous les points $\sum_i \frac{(y_i - y_{ci})^2}{y_i}$ où y_i est l'intensité observée.

A la suite de l'affinement des différents paramètres, il est possible de relier la fraction massique W ou volumique VF de la phase α au facteur d'échelle S_α par :

$$W_\alpha = \frac{S_\alpha \rho_\alpha V_\alpha^2}{\sum_p S_p \rho_p V_p^2} \quad (\text{Éq. 6})$$

$$VF_\alpha = \frac{S_\alpha V_\alpha^2}{\sum_p S_p V_p^2} \quad (\text{Éq. 7})$$

où ρ et V sont respectivement la densité de la phase et le volume de la maille.

La principale difficulté réside dans l'obtention d'un fichier contenant les structures cristallines et les contraintes sur les paramètres à affiner (paramètres de maille, orientation préférentielle, largeur à mi-hauteur des pics...). Ces contraintes sont établies à partir d'expériences effectuées

sur des mélanges modèles ou des échantillons dont la composition est par ailleurs connue. J'ai pu contribuer à l'établissement de ce fichier avec l'aide précieuse de Thomas Fuellmann lors de mon séjour à l'EPFL. Les différentes phases rencontrées lors de l'analyse d'un ciment Portland et leurs structures cristallographiques associées (codes ICSD) sont reportées dans le tableau suivant :

Phases	Formules	Systèmes cristallins	codes ICSD	Années
alite	C_3SiO_5	Monoclinic/ M_3	94742	2002
		Monoclinic/ M_1	-	2006
bélite	C_2SiO_4	Monoclinic/ β	79550	1994
		Orthorhombic/ α'_H	81097	1995
aluminate	$Ca_3Al_2O_6$	Cubic	1841	1975
	$Ca_{8.5}NaAl_6O_{18}$	Orthorhombic	1880	1975
ferrite	C_2AlFeO_5	Orthorhombic	9197	1971
chaux	CaO	Cubic	75785	1994
portlandite	$Ca(OH)_2$	Rhombohedral	15471	1961
périclase	MgO	Cubic	104844	1984
calcite	$CaCO_3$	Rhombohedral	79673	1989
dolomite	$Ca Mg (CO_3)_2$	Trigonal	31335	1983
quartz	α - SiO_2	Rhombohedral	200721	1978
gypse	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Monoclinic	151692	2004
hémihydrate	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	Monoclinic	380286	2009
anhydrite	$CaSO_4$	Orthorhombic	40043	1975
arcanite	K_2SO_4	Orthorhombic	2827	1972
aphthitalite	$K_3Na(SO_4)_2$	Trigonal	26018	1980
syngénite	$K_2Ca(SO_4)_2(H_2O)$	Monoclinic	157072	2005

Tableau 8: Phases et leurs codes ICSD associées utilisées dans l'analyse Rietveld d'un ciment Portland d'après [P12].

Il est important de noter que la recherche sur la détermination ou l'amélioration des structures cristallines est encore très active. On peut par exemple citer la publication récente de de Noirfontaine *et al.* [47] sur la détermination de la structure du polymorphe M_1 du C_3S .

Afin de faciliter l'analyse quantitative, un protocole a été mis en place durant la thèse de Vanessa Kocaba [Th1]. Celui-ci est représenté schématiquement sur la Figure 9.

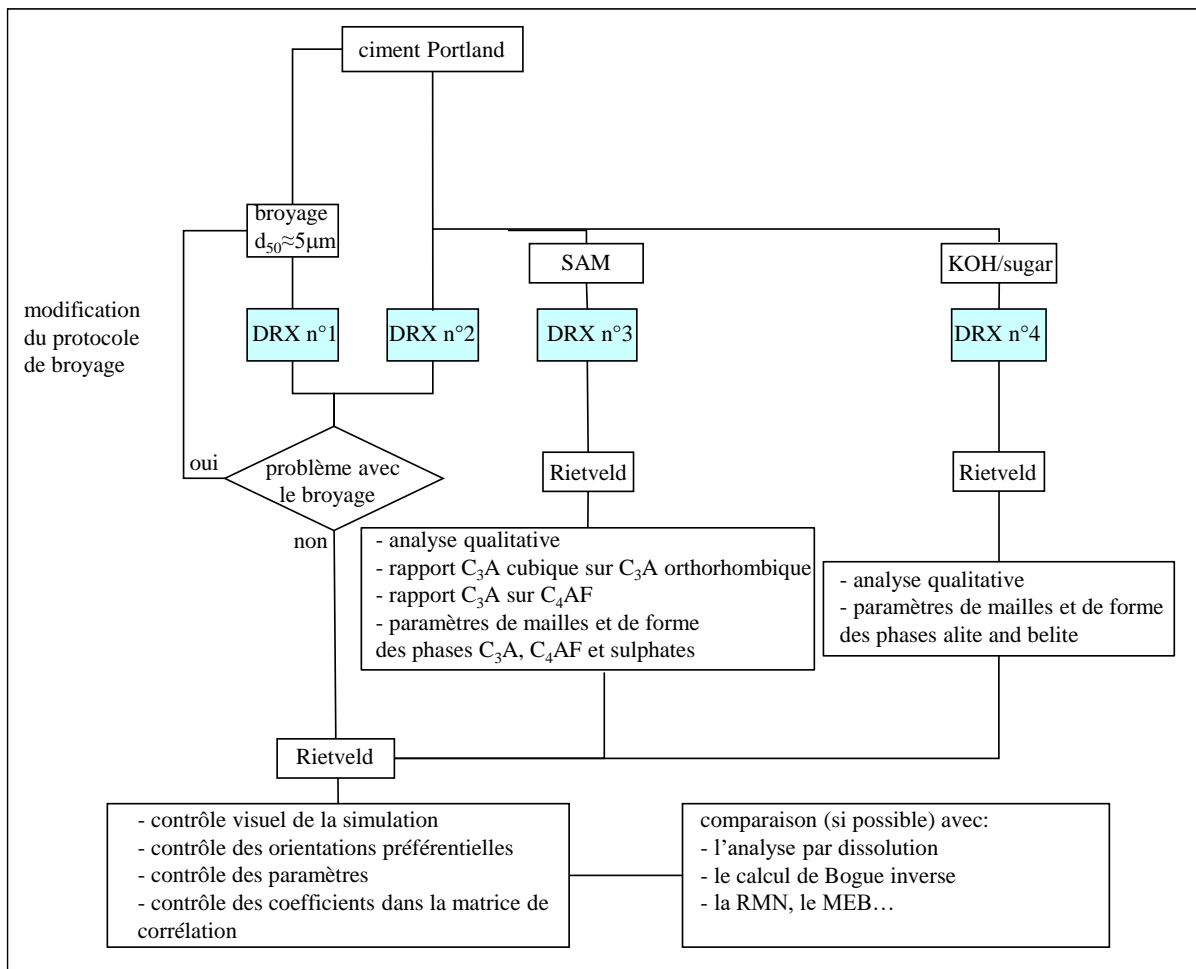


Figure 9: Méthodologie appliquée pour l'analyse Rietveld d'un ciment Portland anhydre [P12].

Le premier point important souligné dans la littérature est la préparation de l'échantillon [48]. Le but est d'obtenir suffisamment de cristallites pour obtenir une intensité reproductible et de réduire l'orientation préférentielle de certaines phases. Il est recommandé en général de travailler avec des particules qui n'excèdent pas un diamètre de 10 μm . A la sortie de la cimenterie, le ciment a un diamètre médian d_{50} d'environ 20 μm . Il est possible de le réduire jusqu'à 4 μm avec un minimum de dommages pour l'échantillon à l'aide d'un broyeur de poudre micronisée. Toutefois, nous avons pu constater de façon assez surprenante que les résultats avant et après broyage étaient très similaires pour cette étude. Il serait abusif de conclure que le broyage est inutile car il n'est pas exclu de rencontrer des ciments présentant des phases avec une orientation préférentielle ou d'une taille relativement importante (gypse, calcite, périclase...) comme nous pouvons le voir sur le cliché SEM suivant.

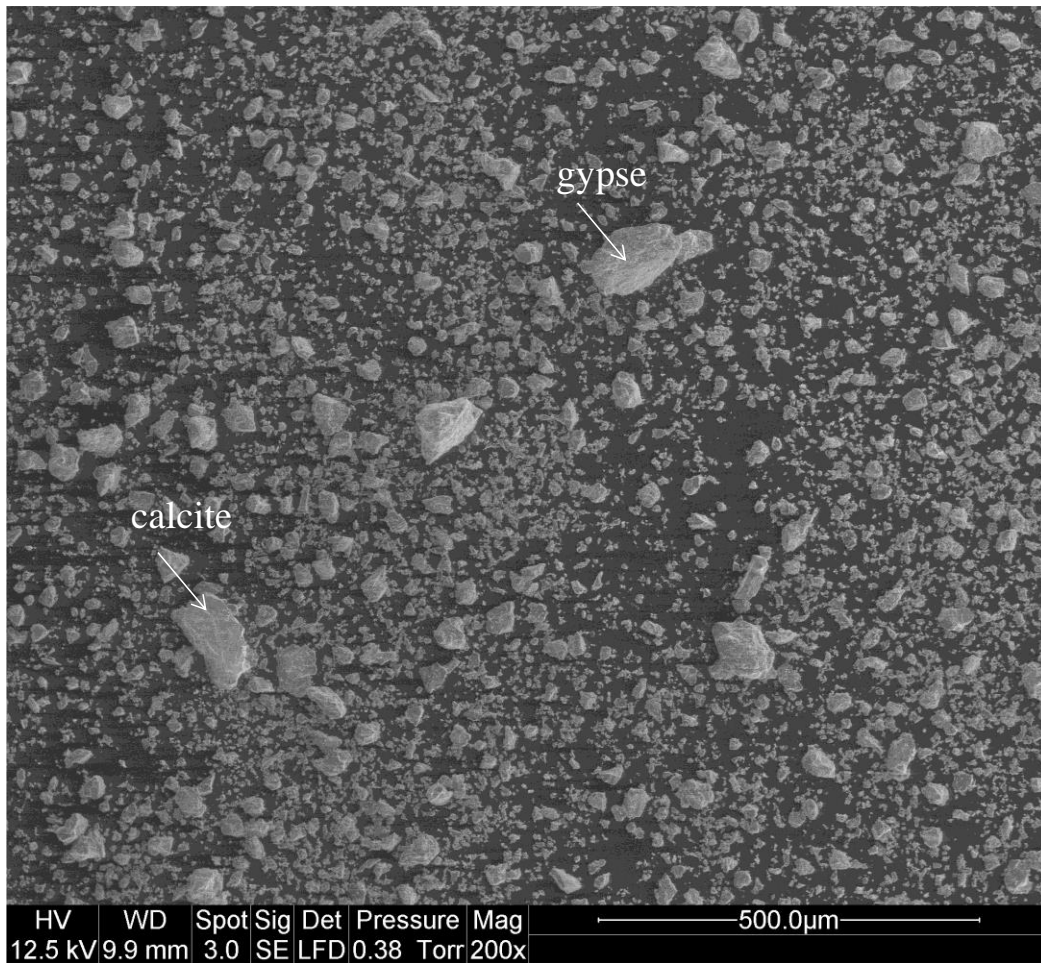


Figure 10: Image MEB d'un ciment Portland.

Dans tous les cas, nous avons pu montrer que le tamisage était fortement déconseillé du fait de la large gamme de dureté des phases (échelle de Moh de 2.0 pour le gypse à 6.5 pour le périclase), à moins de tamiser entièrement l'échantillon prélevé. Nous avons pu également montrer que les dissolutions à l'acide salicylique pour dissoudre les phases silicatées (SAM) et la dissolution par la solution KOH/sucre des phases aluminates et ferrites étaient particulièrement intéressantes. L'affinement Rietveld des diffractogrammes de l'échantillon après extraction est plus simple et permet de fixer certains paramètres lors de l'affinement de l'échantillon. Nous pouvons voir cette simplification sur la Figure 11. Le rapport C_3A cubique sur C_3A orthorhombique est notamment plus précis.

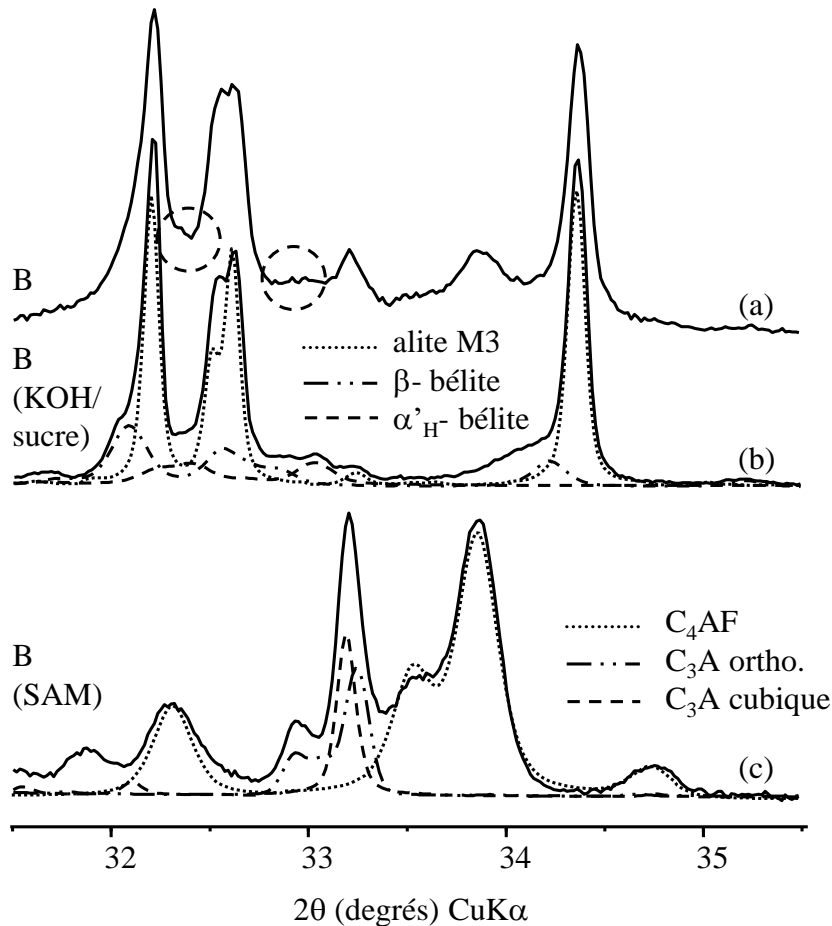


Figure 11: Diffractogrammes d'un ciment (a), après extraction des phases aluminates et ferrite (b), après extraction des phases silicatées (c) [P12].

3.2.2.4. La résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire haute résolution à l'état solide se révèle particulièrement utile pour l'étude des composés amorphes, des gels ou des solides mal cristallisés. Cette technique sélective permet de sonder l'ordre local et de donner des informations sur l'arrangement moléculaire à cette échelle. Les matériaux cimentaires anhydres ou hydratés sont le plus souvent constitués d'un mélange de phases cristallines (alite par exemple), de phases nano-cristallines (les C-S-H) et parfois d'amorphe (laitier). La technique RMN combinée à la DRX se révèle particulièrement intéressante pour la caractérisation des matériaux cimentaires et ces deux méthodes ont été très souvent associées lors de mes travaux de recherche.

Dans le cadre de l'étude du ciment Portland anhydre, l'apport de la RMN comparée à la DRX reste marginale du fait de la longueur des expériences et de la lourdeur de l'équipement. Nous pouvons citer toutefois quelques études sur l'incorporation d'ions

étrangers dans l'alite ou la bélite, par exemple l'étude de la substitution du silicium par le phosphore [49]. Les études sur le ciment Portland anhydre restent rares et ont été initiées principalement par l'équipe de Skibsted à l'Université de Aarhus [50]. La méthodologie appliquée est présentée ci-dessous et illustrée par nos travaux menés sur l'étude de ciments pétroliers [P4-6].

Étude de ciment Portland anhydre par la RMN de ^{29}Si

La Figure 12 présente un spectre RMN de ^{29}Si caractéristique d'un ciment Portland anhydre. Le signal est centré sur -72 ppm environ ce qui correspond à des tétraèdres SiO_4 de type Q_0^3 . Ce spectre met en évidence un pic intense situé à -71.3 ppm, caractéristique de la bélite.

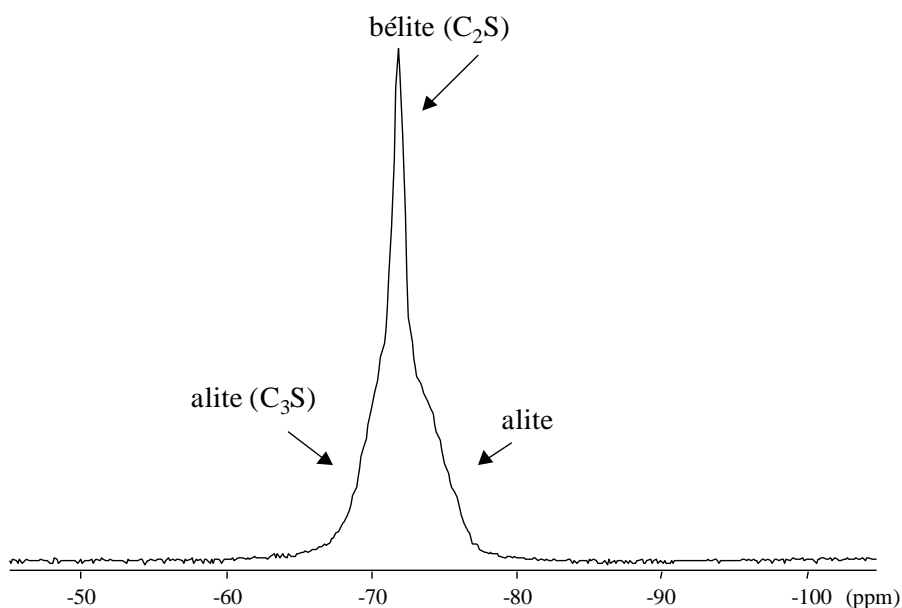


Figure 12: Spectre MAS ^{29}Si du ciment anhydre classe G ($v_{\text{rot}}=7.5\text{kHz}$, $B_0=7.05\text{T}$).

La présence de ce pic unique est en accord avec la structure cristalline de la bélite qui ne présente qu'un seul site pour le silicium. Nous observons également une large bande attribuée à la présence d'alite. La structure du C_3S triclinique présente 9 sites cristallographiques que l'on retrouve par RMN [50]. Le cas de l'alite, généralement monoclinique dans les ciments Portland, est plus complexe. Les tétraèdres SiO_4 présentent, d'une maille à l'autre, un désordre orientationnel et la description de la structure ne rend compte que d'une moyenne. A l'échelle locale, ce désordre se traduit en RMN par un

³ Les spectres RMN sont interprétés en utilisant la notation Q_n où le tétraèdre SiO_4 est connecté à n autres tétraèdres SiO_4 avec n variant de 0 à 4.

élargissement des pics, d'où la bande relativement large et l'absence de pics résolus dans le cas de l'alite.

Afin d'interpréter de manière quantitative ce spectre, nous avons utilisé le fait que les temps de relaxation spin-réseau (T_1) sont différents pour la bélite et l'alite. Ces temps de relaxation ont été déterminés à partir des spectres représentés sur la Figure 13 utilisant différents temps de délai entre l'impulsion à 180° et l'impulsion à 90° dans la séquence d'inversion-reconversion.

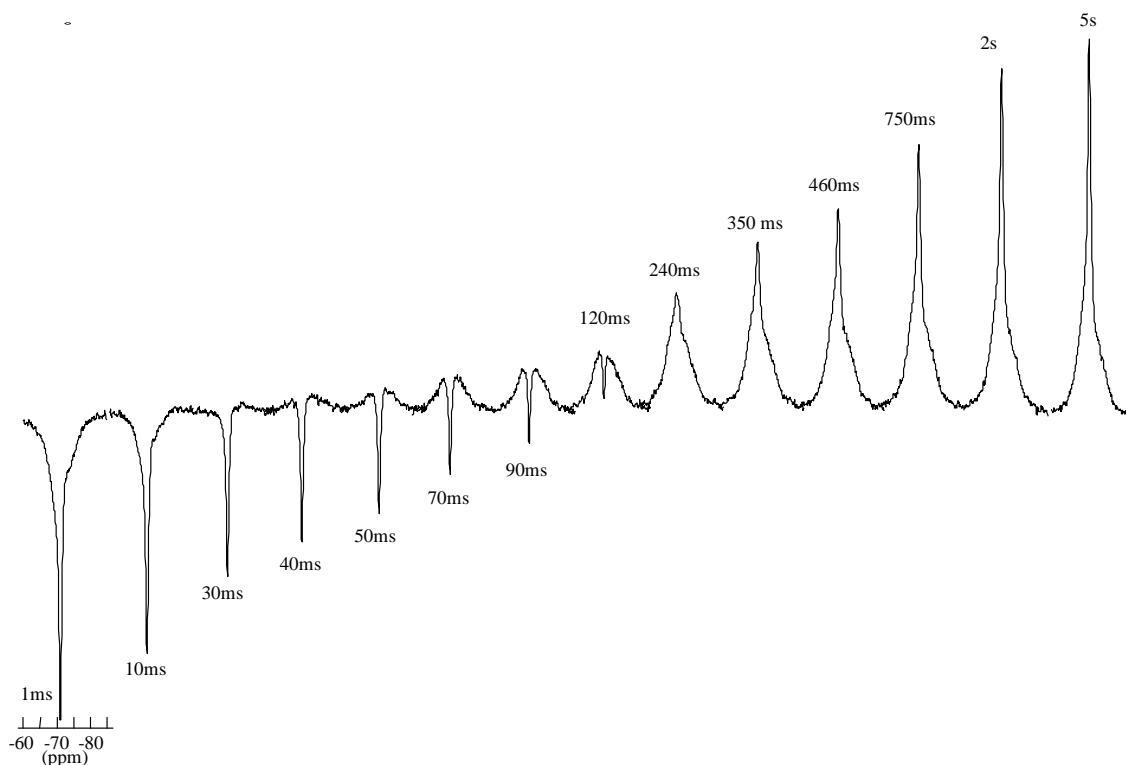


Figure 13: Spectres RMN MAS ^{29}Si d'inversion reconversion pour différents temps de délai entre l'impulsion d'inversion et celle de reconversion ($\nu_{\text{rot}}=7.5\text{kHz}$, $B_0=7.05\text{T}$).

Nous en déduisons l'annulation du signal de l'alite ($0.035\text{s}\pm 0.005$) et de la bélite ($0.18\text{s}\pm 0.06$) ainsi que les temps de relaxation de l'alite ($T_1=0.043\text{s}\pm 0.002$) et de la bélite ($T_1=0.41\text{s}\pm 0.04$). Ces temps sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés précédemment pour un ciment Portland ordinaire. Ces valeurs peuvent différer d'un ciment à l'autre selon la teneur en impuretés paramagnétiques présentes. Ainsi, dans le cas d'un ciment blanc Portland où la teneur en Fe_2O_3 est plus faible, les valeurs des temps de relaxation de l'alite et de la bélite mesurés par Skibsted *et al.* [50] sont respectivement de 0.20 s et 3.6 s.

Nous pouvons également proposer une simulation des spectres de l'alite et de la bélite (Figure 14) à partir de la simulation de l'ensemble des spectres de la Figure 13. A partir

des intensités des spectres simulés de l'alite et de la bélite, nous pouvons déduire un rapport molaire C_2S/C_3S égal à 0.57 ± 0.05 . En supposant que l'ensemble des siliciums dans le ciment soit sous forme d'alite et de bélite, nous pouvons convertir ce rapport en rapport massique et en déduire le pourcentage massique de C_2S et C_3S .

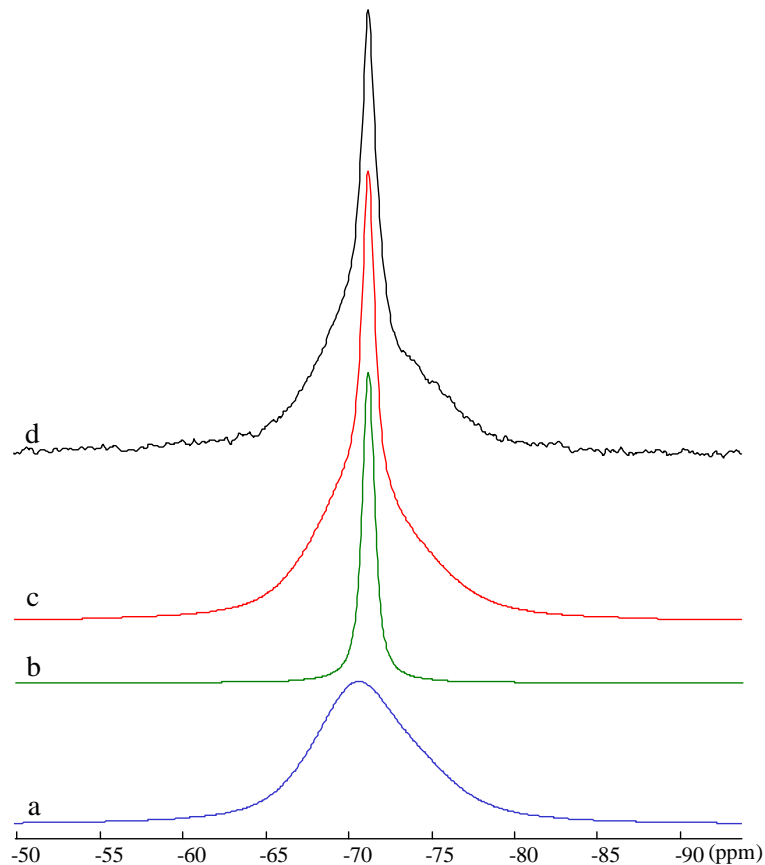


Figure 14 : Spectre RMN MAS ^{29}Si du ciment anhydre classe G (d) et les simulations de la bélite (b), de l'alite (a) et du ciment (c).

3.2.2.5. Comparaison des méthodes

Les thèses de Vanessa Kocaba [Th1] et Sören Poulsen [37] avaient pour objectif, entre autres, de comparer les analyses minéralogiques quantitatives obtenues par ces différentes méthodes. Les résultats ont fait l'objet de publications [P9, P12] et les principaux résultats sont présentés sur les figures suivantes. La Figure 15 présente le rapport alite sur bélite dans différents ciments Portland calculé à partir des mesures effectuées en DRX et par MEB. Nous obtenons un excellent accord entre ces deux méthodes, ce qui n'est pas surprenant car la mise en place des contraintes dans le fichier Rietveld sont établies, en partie, sur la base d'échantillons dont la composition est déterminée à partir des expériences de MEB. La barre

d'erreur associée aux résultats par MEB est établie en utilisant différent seuil de détection des contours avant l'application de la grille de points. L'écart type associé à la mesure DRX se base sur un round-robin organisé par le NIST [45] et qui impliquait notre laboratoire.

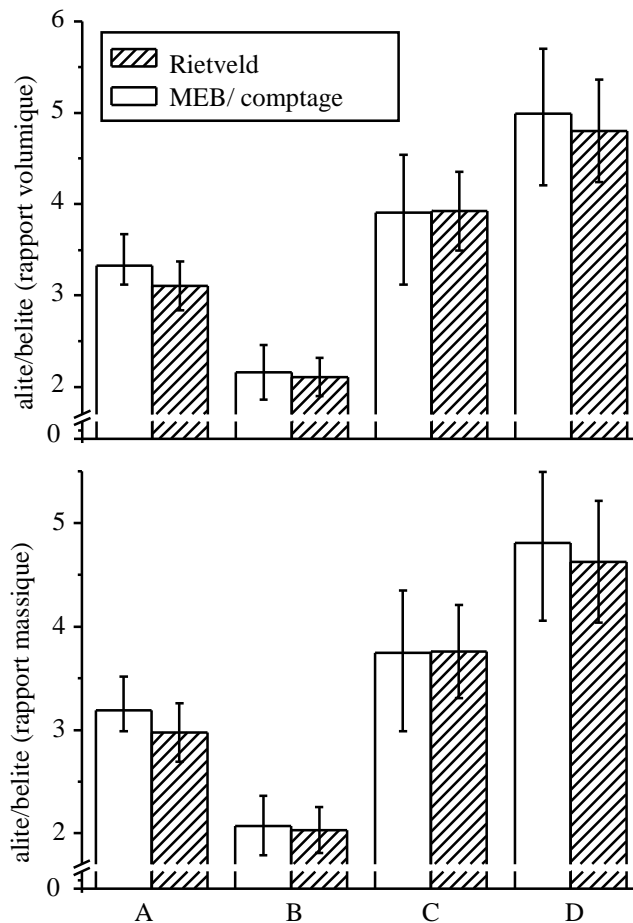


Figure 15: Comparaison du rapport alite sur bélite calculé à partir des mesures de DRX et des mesures par MEB [P12].

Nous obtenons un bon accord entre la teneur en alite et bélite déduite à partir des mesures de DRX et RMN (Figure 16) bien que ces techniques sondent respectivement l'ordre à grande distance et l'ordre local. Nous pouvons néanmoins observer une différence importante sur l'échantillon B. Une explication pourrait être la présence dans ce ciment de deux polymorphes de la bélite β et α'_H qui pourrait rendre plus difficile la décomposition du spectre RMN.

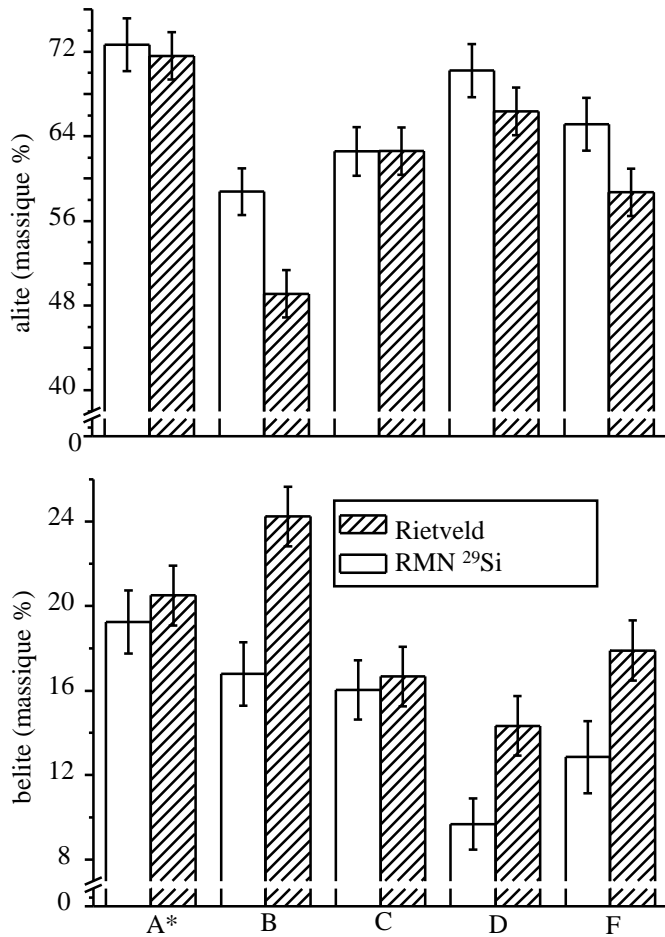


Figure 16: Comparaison de la teneur en alite et bélite calculée à partir des mesures de DRX et RMN [P12].

A partir des résultats de DRX, il est aisé en supposant la composition des différentes phases de remonter à la composition élémentaire du ciment. Cette approche est appelé calcul de Bogue inverse et ce calcul se trouve être plus stable que celui de la méthode de Bogue car ne nécessitant pas d'inversion de matrice. Nous pouvons alors comparer ces résultats aux données de fluorescence X (Figure 17). Cette méthode permet de révéler rapidement si un problème s'est produit soit dans l'analyse Rietveld soit dans la mesure par fluorescence. Enfin, pour terminer, nous pouvons également mentionner que l'extraction des phases silicates par la méthode chimique est également quantitative et doit être comparée aux résultats Rietveld.

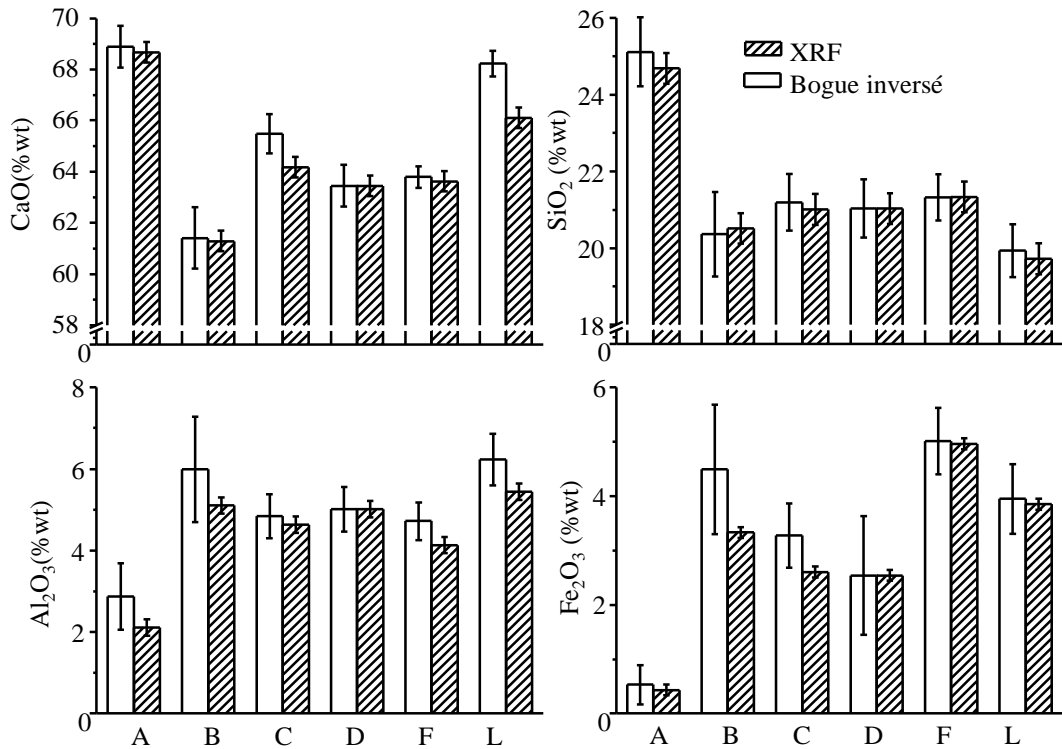


Figure 17: Comparaison de la composition élémentaire déduite par fluorescence X et calculée à partir des mesures de DRX [P12].

Cette approche d'analyse quantitative par MEB et DRX est également mise en place au C2MA par des étudiants de l'école dans le cadre de leur mission de R&D. Cette démarche est en cours de validation sur des échantillons de ciments préalablement analysés par fluorescence X et analyses Rietveld lors d'un round-robin organisé par HOLCIM [41].

3.3. Caractérisation d'autres composés cimentaires

3.3.1. Ciments alumineux

De nombreux travaux ont été également menés sur des formulations à base de ciments alumineux dans le cadre de travaux de post-doctorat de Laure Chaignat à l'Empa [CoO5, C6, P18] et de collaborations avec des sociétés développant ces formulations [RT4-6, CoO9-10, P26]. Les ciments alumineux, bien que moins répandus que les ciments Portland, possèdent des propriétés qui les rendent particulièrement intéressants pour des applications spécifiques. Par exemple, les mortiers auto-nivelant, utilisés dans la réalisation de sous couche/ chape d'usure ou de chape, sont à base de liants hydrauliques tels que le ciment Portland (OPC), le ciment alumineux (CAC) et le sulfate de calcium [RT6]. Ces formulations permettent des temps de prise et un séchage rapide tout en minimisant les effets de retrait ou d'expansion. Nous pouvons également citer le ciment expansif obtenu par ajout de sulfate de calcium et

dont la prise s'accompagne d'un gonflement compensant le retrait au cours du durcissement. Ce type de ciment est notamment utilisé dans les mortiers de calage, de réparation, de reprise en sous-œuvre...La plupart de ces ciments favorise la formation d'ettringite. Celle-ci peut se former rapidement après l'ajout d'eau dans le cas des ciments à prise rapide ou lorsque la prise a débuté dans le cas des ciments à retrait compensé.

L'analyse minéralogique par la diffraction des rayons X reprend en partie le protocole développé pour les ciments Portland. Toutefois, la littérature sur l'approche Rietveld dans les ciments alumineux est nettement moins abondante que dans le cas des Portland, et l'absence de round-robin ne permet pas pour le moment d'estimer la reproductibilité des analyses. Le protocole se base également sur les dissolutions sélectives. Nous présentons sur la Figure 19 un exemple de dissolution sélective et récapitulons dans le tableau ci-dessous quelles phases sont affectées (Tableau 9).

Solvant	acide chlorhydrique	acide salicylique	acide nitrique	solution KOH/sucrose
phases enrichies	magnetite	-	-	magnetite CT, C ₃ FT
phases dissoutes	CA ye'elimité	belite	belite	CA C ₄ AF, C ₂ F ye'elimité

Tableau 9: Effets de différents solvants sur le ciment Ternal.

Un des problèmes rencontrés dans ces matériaux réside dans la présence de nombreuses solutions solides, par exemple pour la phase spinelle (Mg, Fe) (Al, Fe)O₄ que l'on peut observer sur la Figure 18. La présence de ces solutions solides rend plus difficile la comparaison entre les résultats d'analyses Rietveld et les données de compositions élémentaires.

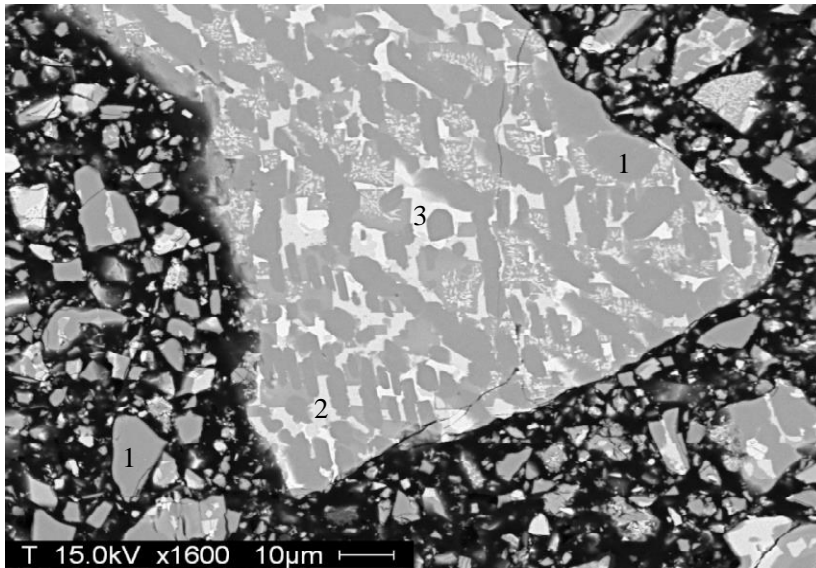


Figure 18: Image SEM-BSE d'un ciment Ternal 1: CA, 2: C₂(A,F), 3: Spinel (Mg, Fe) (Al, Fe)O₄.

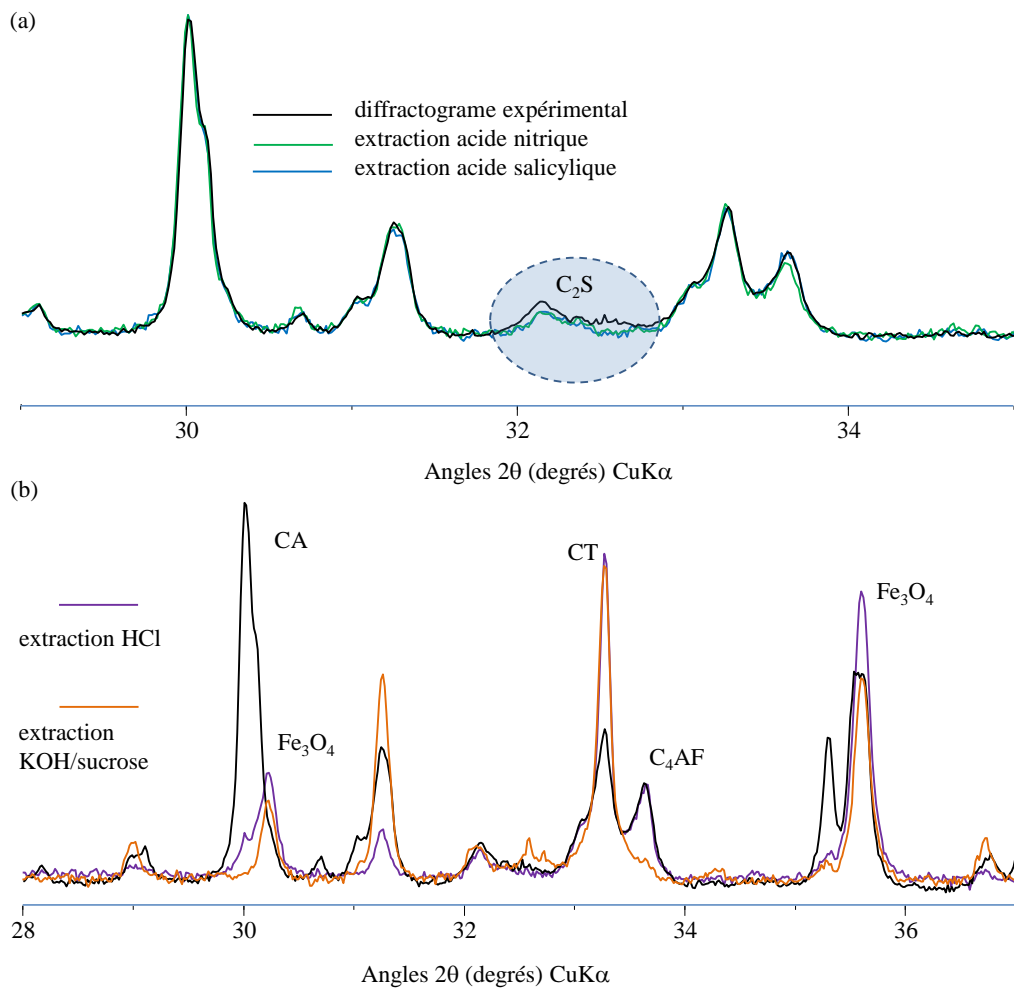


Figure 19: Diffractogrammes d'un ciment Ternal (a), après dissolution à l'acide nitrique et à l'acide salicylique (a) et après dissolution à l'acide chlorhydrique et à la solution KOH/sucre (b).

3.3.2. Cendres volantes, laitiers... : caractérisation de la phase amorphe.

De nombreux autres matériaux rentrent dans la composition des ciments tels que les matériaux cimentaires de substitution, (les laitiers de hauts fourneaux, cendres volantes, fumée de silice, métakaolin, cendre de balles de riz, pouzzolanes naturelles...). Ces matériaux contiennent pour la plupart une ou plusieurs phases amorphes. La caractérisation de cette partie amorphe est un problème délicat mais important puisque cette phase est généralement réactive lors de l'hydratation du matériau.

3.3.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

La caractérisation des matériaux s'effectue par la diffraction des rayons X et nous avons adopté pour la quantification des phases amorphes l'approche proposée par O'Connor *et al.* [54] et appliquée récemment par Neubauer *et al.* [55] sur des composés cimentaires. Cette approche est d'autant plus importante qu'elle est également appliquée pour suivre le matériau en cours d'hydratation. Nous en rappelons ci-dessous le principe :

La fraction massique W d'une phase cristalline α est donnée par :

$$W_{\alpha} = \frac{S_{\alpha} \rho_{\alpha} V_{\alpha}^2 \mu^*}{K} \quad (\text{Éq. 8})$$

avec:

S_{α} : facteur d'échelle de la phase α calculé à partir de l'analyse Rietveld,

ρ_{α} : densité de la phase α calculée à partir de l'analyse Rietveld,

V_{α} : volume de maille de la phase α calculée à partir de l'analyse Rietveld,

μ^* : coefficient d'atténuation massique de l'échantillon calculé à partir de l'analyse élémentaire,

K : facteur d'appareil calculé à partir d'une mesure sur un standard externe, par exemple le fluorure de calcium CaF_2 ou le corindon Al_2O_3 . Il est préférable de posséder un standard dont la quantité d'amorphe est connue.

La quantité d'amorphe et de phases non prises en compte lors de l'analyse Rietveld est simplement le complément à 1 de la somme des différentes fractions massiques. Par rapport à la méthode classique consistant à mélanger une quantité connue de standard à la poudre contenant de l'amorphe, cette méthode présente l'avantage d'éviter le mélange physique de la poudre et du standard et des inconvénients qui en résultent (problème d'homogénéité, de différence de taille de particules, d'absorption...). Cette approche a été utilisée dans différentes études pour caractériser différents matériaux cimentaires anhydres : laitiers [Th1], cendres volantes [P14] ou encore mélange C_{12}A_7 - anhydrite [P26].

3.3.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La diffraction des rayons X permet de quantifier la quantité d'amorphe mais ne donne pas d'informations sur sa composition. Dans le cas d'un composé amorphe homogène que l'on peut rencontrer par exemple dans des laitiers, nous avons accès à cette composition soit par analyse dispersive en rayons X (EDX) en réalisant plusieurs pointages, soit par la combinaison de l'analyse élémentaire et de l'analyse quantitative par DRX. Cette approche a été effectuée par exemple dans le cadre de la thèse de Vanessa Kocaba [Th1].

Dans le cas des cendres volantes par exemple, il existe plusieurs phases amorphes et très peu d'études pour le moment proposent une méthodologie pour déterminer ces différentes compositions. Nous pouvons toutefois citer l'étude de Chancey *et al.* [56] qui différencie jusqu'à cinq compositions amorphes dans une cendre volante à partir de cartographies élémentaires obtenue à parties du MEB.

3.4. Conclusions et perspectives

Nous avons pu montrer au cours des différentes études que la combinaison de la diffraction des rayons X, de la fluorescence X et de la microscopie électronique permet de caractériser les matériaux cimentaires en termes de composition et de minéralogie. Des méthodologies peuvent se mettre facilement en place afin d'effectuer des analyses de routine. Le cas des cendres volantes est plus complexe mais revêt un enjeu important. Les cendres volantes constituent, si on exclut la calcite, la principale source d'addition minérale avec le laitier. Mais, contrairement aux laitiers, la réserve de cendres disponibles est considérable et pourrait encore augmenter dans le futur si le nombre de centrales thermiques augmentent. Dans le cas de la norme ASTM C 618, la classification des cendres se base sur la composition élémentaire et on distingue deux groupes: les cendres de classe C ($C+A+S > 50$ % en masse) et les cendres de classe F ($C+A+S > 70$ % en masse). Hors la composition élémentaire est une vue extrêmement réductrice puisque ce seront les phases amorphes qui réagiront principalement et leurs compositions sont généralement très différentes de la composition élémentaire de la cendre. L'apparition relativement récente de détecteurs de type SDD (Silicon Drift Detector) pour la microanalyse X [57] permet d'effectuer des cartographies élémentaires beaucoup plus rapidement et pourrait permettre de mettre en place une méthodologie de caractérisation des cendres volantes basées sur la microscopie électronique. Le C2MA a investi récemment dans ce nouveau type de détecteur et à court terme, nous développerons ces analyses sur des cendres volantes dans le cadre d'un projet international.

4. Suivi de l'hydratation

4.1. Positionnement

La caractérisation des matériaux anhydres constituant le ciment nous permet de déterminer la composition élémentaire et la minéralogie. A partir de ces données, de la teneur en eau et de la température, le modèle de simulation thermodynamique GEMS nous renseigne sur l'état du système à l'équilibre. Nous pouvons obtenir quantitativement les différentes phases en présence. Toutefois, le logiciel ne rend pas compte de la cinétique d'hydratation et suppose une hydratation complète des différents constituants. Il est intéressant de connaître l'assemblage de phase qui peut potentiellement être atteint. Toutefois, si nous voulons relier l'assemblage de phases aux propriétés mécaniques, nous devons nous intéresser à la cinétique. Dans l'établissement d'une formulation et pour la comprendre, il est nécessaire de connaître quand et en quelle quantité les différentes phases qui apportent la cohésion du matériau apparaissent. Si nous parvenons à connaître le degré d'hydratation des différentes phases anhydres à un certain temps t , nous pouvons utiliser ces données dans le logiciel de simulation thermodynamique et calculer l'assemblage de phases à cet instant t . Nous pouvons ainsi simuler la cinétique d'hydratation de notre matériau cimentaire.

Mes travaux sur les ciments ont porté sur la caractérisation des phases hydratées et le suivi de la cinétique d'hydratation depuis mon post doctorat à l'ESPCI jusqu'à maintenant. Ces études ont été effectuées dans le cadre de plusieurs projets incluant l'hydratation du ciment Portland seul [P7], du ciment Portland contenant des cendres volantes dans le cadre de la thèse de Klaartje de Weerd [P14, P24], du ciment Portland avec ajout de fumée de silice [P5, P23] ou encore de ciments alumineux par exemple dans le cadre du post doctorat de Laure Pelletier [P18]. Cette approche expérimentale combinant différentes techniques continue et se développe au sein du C2MA.

4.2. Problématique

Ainsi que nous l'avons montré précédemment, la technique de base dans la caractérisation des matériaux cimentaires est la diffraction des rayons X associée à l'analyse par la méthode de Rietveld. Nous avons déjà souligné les limites de cette méthode dans le cas de la caractérisation de matériaux contenant des amorphes tels que la cendre volante. Lors de l'hydratation du ciment Portland, au moins deux problèmes vont survenir : l'apparition d'une phase amorphe pour la DRX, les C-S-H et la présence de phases mal cristallisées de type AFm. De plus, un échange de matière va également exister entre le milieu solide et le milieu

liquide à travers les processus de dissolution- précipitation. Les phases formées vont contenir des molécules d'eau ou des groupements hydroxyles qui vont accroître au cours du temps la masse de solide. La présence de SCM peut rendre également le problème plus complexe par l'ajout de phases amorphes. Afin d'obtenir une vision plus complète de l'hydratation, la seule DRX ne suffit plus et il est nécessaire de combiner différentes techniques. Nous allons par la suite détailler cette approche.

4.3. Méthodologie appliquée au suivi de l'hydratation

La méthodologie appliquée au suivi de l'hydratation est présentée schématiquement sur la Figure 20. Les données nécessaires à la modélisation sont représentées par les flèches bleues et les résultats fournis par la modélisation peuvent être comparés à différentes données expérimentales. Ces comparaisons sont évidemment nécessaires afin de valider la modélisation pour un système étudié.

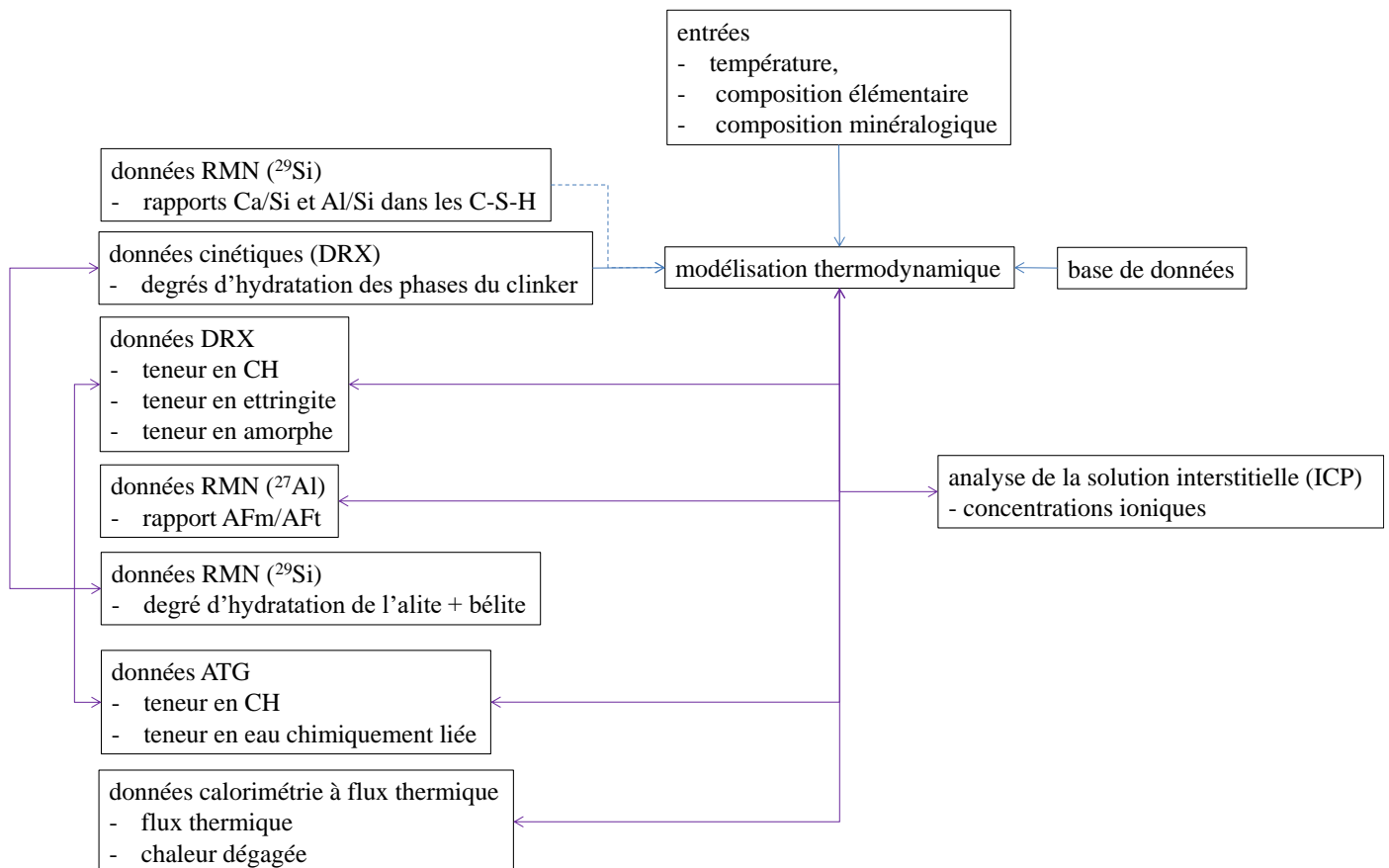


Figure 20: Méthodologie appliquée pour le suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment.

4.3.1. Le suivi des phases solides

4.3.1.1. Le suivi des phases solides

La cinétique des phases anhydres peut se suivre par la diffraction des rayons X. La démarche n'est pas toujours bien explicitée et il me semble important de la détailler. La première étape consiste à stopper l'hydratation par immersion dans de l'isopropanol ou dans de l'acétone-éther ou encore par lyophilisation. Nous ne discuterons pas ici de l'avantage ou désavantage de ces différentes techniques d'arrêt d'hydratation. On pourra se reporter aux travaux récents de Zhang sur ce sujet [58]. Une fois que l'arrêt d'hydratation est effectué, le solide peut être réduit en poudre et analysé par DRX. Le calcul de la phase amorphe s'effectue de la même manière que celle présentée au paragraphe 3.3.2.1. Toutefois, par rapport à cette approche, il nous manque l'analyse élémentaire de la pâte de ciment. Cette analyse diffère évidemment de l'analyse du mélange de départ en raison de l'augmentation de la masse de solide par l'incorporation de molécules d'eau et/ou de groupements hydroxyles dans les hydrates formés. Nous pouvons par contre négliger la quantité des ions qui partent de la phase solide dans la phase liquide. La quantité d'eau incorporée dans le solide après arrêt d'hydratation est mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG). Nous pouvons ainsi en déduire l'analyse élémentaire de notre échantillon de pâte de ciment et calculer son coefficient d'atténuation massique μ^* .

Un autre point important, qui malheureusement n'est pas toujours précisé dans les données de la littérature, est la correction due à la dilution. Nous illustrons ce point sur ce simple exemple : considérons un échantillon sans phase amorphe de 100 g avec une teneur en phase X de 50 g. L'analyse Rietveld de cet échantillon doit nous donner une teneur de 50 % en masse de la phase X dans cet échantillon. Supposons maintenant que 20 g d'eau soit toujours présente dans cet échantillon solide après arrêt d'hydratation et que la phase X n'ait pas réagi. Nous avons 50 g de la phase X pour un échantillon de 120 g. L'analyse Rietveld de cet échantillon doit alors nous donner une teneur de 41.7 % en masse de la phase X dans cet échantillon hydraté. Si nous présentons la teneur en X au cours de l'hydratation, nous observons une diminution due à la dilution par l'incorporation d'eau dans le solide et non à une réaction de cette phase. Afin d'éviter que cette diminution ne soit interprétée comme une réaction de cette phase, il est préférable de représenter la variation de la teneur des phases par rapport à la masse d'anhydre de départ, la masse d'eau incorporée étant par ailleurs déterminée par exemple par ATG. Par la suite, nous effectuerons systématiquement cette correction.

Cette approche a été effectuée dans l'étude de ciment Portland (thèses de Vanessa Kocaba et Klaartje De Weerd [Th1, Ét3]) et nous en donnons ci-dessous un exemple :

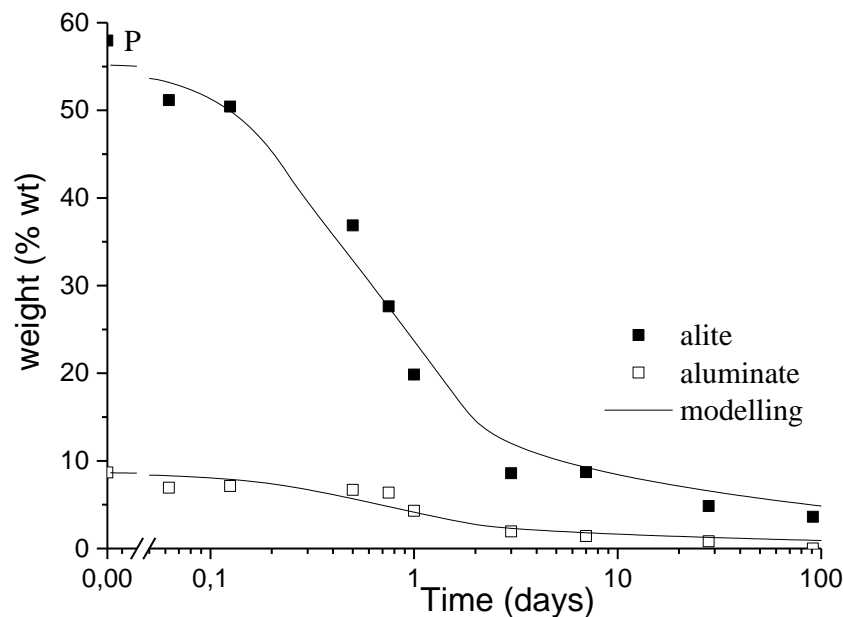


Figure 21: Variation de la teneur en alite et en C_3A en fonction du temps d'hydratation dans un ciment Portland ordinaire [P26].

Les points correspondent aux résultats de l'analyse Rietveld et la ligne à la simulation effectuée à partir du modèle de Parrott et Killoh [59]. Ce modèle propose pour chacune des quatre phases principales (alite, bélite, aluminat et ferrite) une série d'équations rendant compte de leur hydratation à travers différents processus : nucléation, croissance, diffusion et formation d'une couche d'hydrates autour des grains anhydres ralentissant la diffusion. Nous pouvons pour chacune de ces phases anhydres affiner cinq paramètres afin de simuler au mieux la variation de la quantité de phases anhydres au cours du temps. Ce modèle rend compte plus ou moins de l'évolution au cours du temps de la quantité de phases anhydres avec le temps d'hydratation observée à partir des résultats de diffraction des rayons X, toutefois la justification physique des équations est certainement trop sommaire et ce modèle est certainement à considérer d'avantage comme un modèle empirique. Le mécanisme de dissolution précipitation est maintenant clairement admis mais beaucoup de questions restent encore en suspens concernant les premières heures de l'hydratation (on pourra se reporter à l'article de P. Juilland [60] pour plus de détails). Je n'ai pour le moment pas effectué de projets ou été impliqué dans de projet sur le mécanisme d'hydratation à très jeune âge (c.à-d.

durant les premières heures d'hydratation) toutefois ce thème sera développé dans l'un des axes de recherche au C2MA dans le futur. Les simulations d'hydratation des principales phases anhydres à partir du modèle empirique de Parrott et Killoh sont généralement utilisées comme données cinétiques entrantes dans la modélisation thermodynamique. A partir de ces données cinétiques et de la composition de la formulation, nous pouvons à l'aide du logiciel GEMS obtenir les données suivantes :

- l'assemblage de phase (Figure 22),
- la teneur en hydrates (Figure 22),
- la composition de la phase liquide.

La Figure 22 nous donne un exemple dans le cas d'un ciment Portland ordinaire de type CEM I.

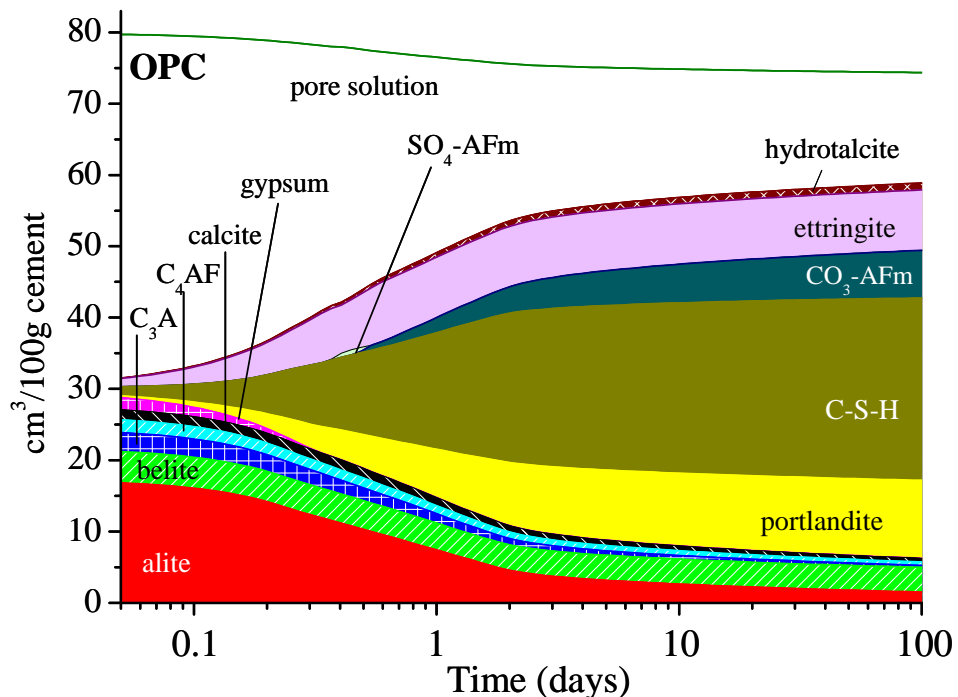


Figure 22: Modélisation thermodynamique de l'hydratation d'un ciment Portland ordinaire. Le volume est exprimé en cm^3 pour cent grammes de ciment [P26].

Une fois la modélisation obtenue pour une formulation donnée, nous devons la comparer aux différentes données expérimentales afin de valider l'approche thermodynamique pour cette formulation. Une première source de comparaison est la diffraction des rayons X. Nous pouvons obtenir la quantité des différents hydrates présents

(portlandite, ettringite et amorphe, voir la Figure 23). La quantité de portlandite peut également se calculer à partir de la perte de masse en eau entre 350 et 500°C ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$) par la thermogravimétrie (ATG). La méthode des tangentes est généralement utilisée afin de tenir compte de la perte en eau des C-S-H qui se produit également dans cette gamme de températures.

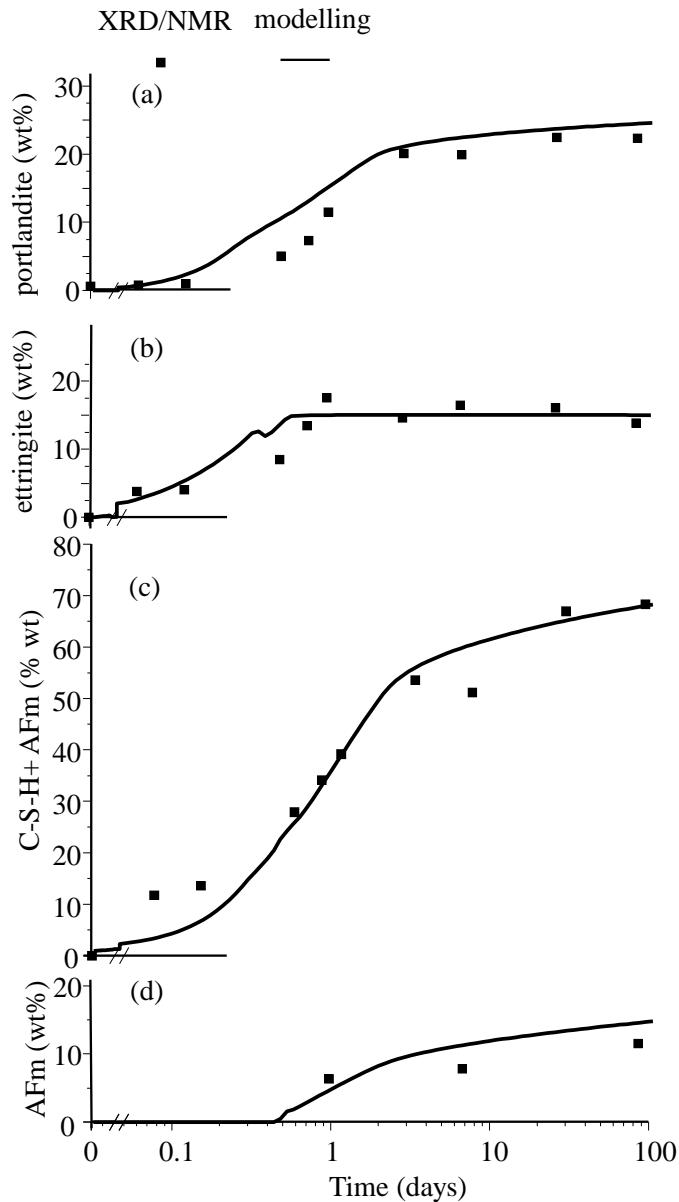


Figure 23: Évolution de la quantité de portlandite (a), ettringite (b), C-S-H+ AFm (c) et AFm (d) en fonction du temps d'hydratation [P26]. Les lignes correspondent aux résultats de la modélisation thermodynamique et les points aux résultats expérimentaux de DRX et RMN de ^{27}Al .

Nous pouvons observer dans le cas d'un ciment Portland un bon accord entre la simulation et les résultats expérimentaux dans le cas de l'évolution avec le temps d'hydratation de la quantité d'ettringite et de portlandite. Néanmoins, au moins deux points importants seront encore à explorer par la suite afin d'améliorer l'approche par DRX :

- la simulation de la partie amorphe dans le diffractogramme : est-il possible de simuler la contribution des C-S-H à partir de données structurales. Cette approche est possible sur des C-S-H de synthèse, toutefois, la présence d'aluminium dans les C-S-H semble poser des problèmes [61].

- la quantification des phases AFm dans le ciment est-elle vraiment possible ? A priori, nous pouvons en douter du fait de la quantité généralement peu importante de ces phases, de leur variation de composition et de leur désordre. Nous donnons ci-dessous quelques exemples de diffractogrammes pour différentes formulations (ciment sans calcite, avec de la calcite, avec un ajout de cendres volantes) :

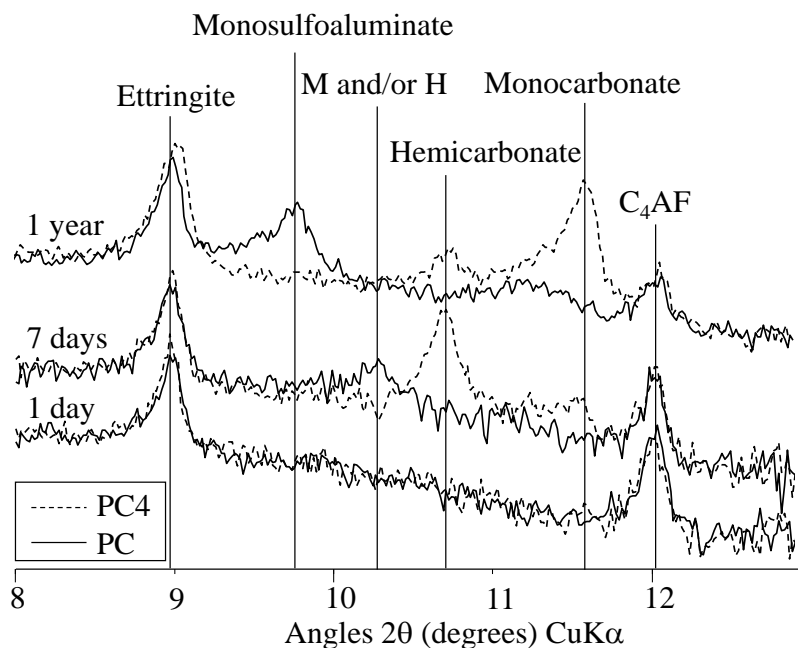


Figure 24: Diffractogrammes d'un ciment Portland hydraté 1, 7 jours et un an sans (PC) et avec ajout de filler calcaire (PC4) d'après [P7]. H : Hydroxy-AFm, M : SO₄-AFm.

Il est à noter que les structures elles-mêmes de ces différentes phases AFm sont encore à l'étude. Ainsi que nous l'avons vu dans le paragraphe 2.3.1, les phases AFm présentent une grande diversité d'intercalation par la modification du domaine interfeuillet. Nous obtenons une grande diversité de structures et de compositions chimiques. La structure de la phase

hémicarbonate qui apparaît généralement à jeune âge dans les ciments contenant de la calcite n'a été que récemment publiée [62].

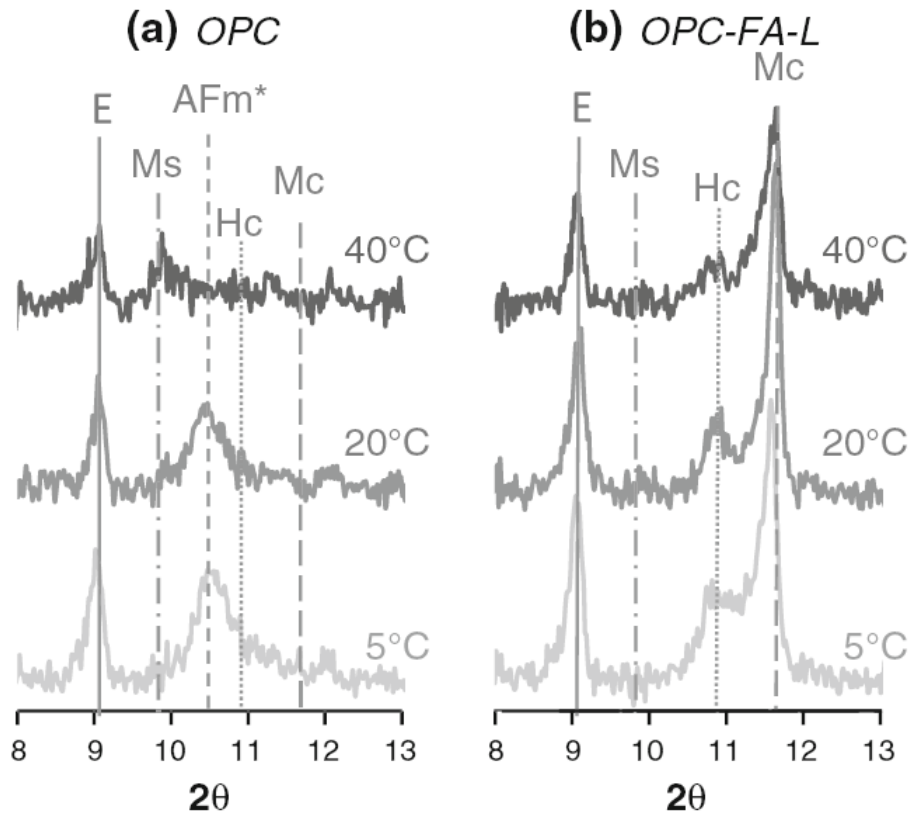


Figure 25: Diffractogrammes d'un ciment Portland hydraté 180 jours sans (OPC) et avec ajout de filler calcaire et cendres volantes (OPC-FA-L) d'après [P24, thèse de Klaartje De Weerd]. E : ettringite, AFm* : Hydroxy-AFm, Ms : SO₄-AFm, Hc : OH,CO₃-AFm, Mc : CO₃-AFm.

Aussi, nous préférons ne pas essayer de simuler ces phases AFm lors de l'analyse Rietveld. La quantité « amorphe » représente alors la somme des phases C-S-H et AFm (Figure 23, c). De manière générale, l'erreur commise à partir de l'analyse Rietveld sur des pâtes de ciment hydratées n'est pas encore clairement établie. Afin de quantifier la phase AFm, nous avons combiné les résultats de la quantification par la RMN de ²⁷Al qui nous permet d'obtenir le rapport ettringite sur AFm avec la quantité d'ettringite déduite par la DRX [P26].

4.3.1.2. Détermination de la quantité de phase AFm

Nous ne reviendrons pas ici sur l'interprétation du spectre de RMN de ²⁷Al d'un ciment hydraté. Nous pouvons nous référer par exemple à l'article de Skibsted pour une interprétation détaillée [50]. Nous allons par contre revenir sur la quantification du rapport

AFm sur ettringite qui reste une approche pour le moment assez peu fréquente. Nous rappelons ici très brièvement la particularité de la RMN de ^{27}Al par rapport au ^{29}Si . Davantage de détails concernant la théorie de la RMN du solide peuvent être trouvés par exemple chez Engelhardt *et al.* [63] et Duer [64]. Dans le cas d'un spectre RMN d'un noyau de spin 1/2 (le silicium 29 par exemple), une raie est caractérisée par trois principaux paramètres :

- le déplacement chimique (position de la raie),
- l'intensité,
- et la largeur de la raie.

Le noyau ^{27}Al , qui possède un spin 5/2, possède en plus du moment magnétique dipolaire, un moment électrique quadripolaire. Ce moment interagit avec le gradient de champ électrique local provenant de la distribution des électrons et des autres noyaux autour du noyau analysé. Dans le cas d'un noyau localisé dans un site cristallographique de symétrie cubique, cette interaction est nulle. Cette interaction est décrite en termes de constante de couplage quadripolaire C_Q et d'un facteur d'asymétrie η_Q . Ces paramètres peuvent être obtenus à partir de la simulation du spectre en utilisant des expressions analytiques décrivant le profil de raie. Nous présentons sur la Figure 26 deux exemples. L'ettringite présente une raie symétrique car le noyau d'aluminium est situé dans un site cristallographique de symétrie cubique selon la structure décrite par Goetz-Neunhoeffer *et al.* [65]. Par contre la phase C_3A présente deux sites avec un fort couplage quadripolaire entraînant une forme de raie complexe. Le cas des phases AFm est plus complexe car celles-ci sont assez mal cristallisées. Le désordre structural à une échelle de deux à trois atomes autour du noyau observé provoque une distribution de l'interaction quadripolaire. Cette distribution est à l'origine de la forme particulière des raies RMN dans le cas des verres qui présente une asymétrie prononcée vers les hauts champs. Il est possible de modéliser cette forme de raie en utilisant le modèle de Czjzek [66], l'interaction n'est plus décrite qu'en terme de constante de couplage quadripolaire C_Q . Ce modèle n'a été que très récemment appliqué aux phases de type AFm dans les ciments par d'Espinose *et al.* [67] à l'aide du logiciel dmfit [68]. Nous avons par la suite repris cette approche dans la description de ciment Portland hydraté (Figure 27).

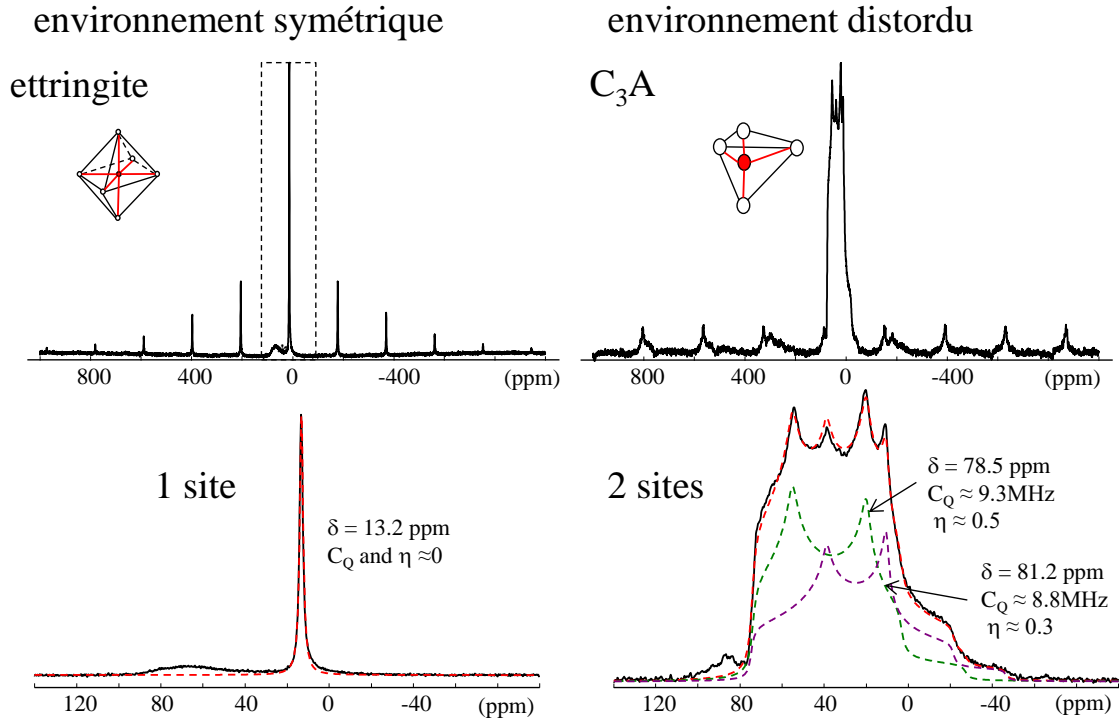


Figure 26: Effet de l'interaction quadripolaire sur la forme de raie, cas de l'ettringite et du C_3A .

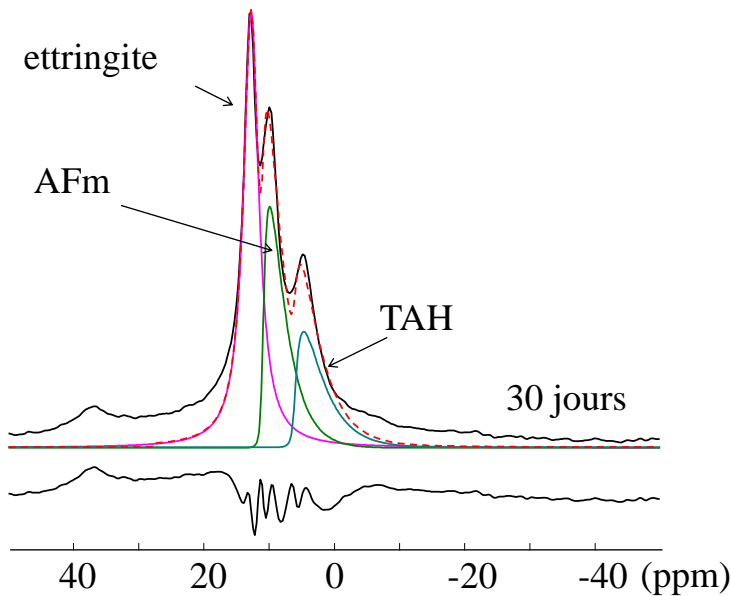


Figure 27: Spectre RMN de ^{27}Al (9.4T, $\nu_r = 20$ kHz) d'un ciment hydraté. La ligne en pointillé rouge est la simulation du spectre expérimental et les lignes pleines les simulations de l'ettringite (Lorentzienne, $\delta = 13.3$ ppm), de la phase AFm (modèle de Czjzek, $\delta = 10.0$ ppm, $C_Q = 1.3$ MHz) et de la phase TAH (modèle de Czjzek, $\delta = 6.5$ ppm, $C_Q = 3.3$ MHz).

Le rapport d'intensité des raies de l'ettringite et de la phase AFm est égal au rapport molaire d'aluminium dans l'ettringite et dans la phase AFm. Afin de remonter à la fraction massique, il nous faut alors faire une hypothèse sur la formule chimique de cette phase AFm et de l'ettringite. La Figure 23 d présente la quantité de monocarbonate déduite par la RMN de ^{27}Al et par la modélisation thermodynamique. Nous avons un bon accord entre ces deux approches. Toutefois, un autre paramètre influence de façon importante la quantité de phase AFm déduite de la modélisation thermodynamique. Grossièrement, la quantité d'ettringite va dépendre de la quantité de sulfate présent dans le ciment Portland. L'aluminium non consommé par l'ettringite va se positionner dans les phases AFm. Cette approche surestime la quantité de phase AFm et il est nécessaire de tenir compte également de l'insertion de l'aluminium au sein des C-S-H. Deux possibilités existent pour déterminer le rapport Al/Si au sein des C-S-H : la microscopie électronique (en transmission ou à balayage) et la RMN de ^{29}Si .

4.3.1.3. Détermination de la quantité de Al dans les C-S-H

La structure des C-S-H peut être suivie par la RMN de ^{29}Si . La Figure 28 (a) présente un exemple de spectre de RMN de ^{29}Si sur un ciment Portland hydraté à 91 jours [P26]. Ce spectre se décrit à l'aide de la notation Q_n où Q représente le tétraèdre SiO_4 et n le nombre d'oxygène pontant. La position de la raie nous indique à quelle espèce Q_n elle correspond. Le terme $Q_2(1\text{Al})$ correspond à deux oxygènes pontant du tétraèdre SiO_4 , l'un est relié à un autre tétraèdre SiO_4 et l'autre relié à un tétraèdre AlO_4 . A partir de la décomposition du spectre, nous pouvons obtenir trois informations [69] :

- la longueur moyenne des chaînes de C-S-H:

$$CL = 2 \frac{\left(Q^1 + Q^2 + \frac{3}{2} Q^2(1\text{Al}) \right)}{Q^1}$$

- le rapport atomique Al(IV)/Si dans les C-S-H:

$$\frac{\text{Al(IV)}}{\text{Si}} = \frac{\frac{1}{2} Q^2(1\text{Al})}{\left(Q^1 + Q^2 + Q^2(1\text{Al}) \right)}$$

- le degré d'hydratation DOH des phases alite et bélite:

$$\text{DOH} = Q^1 + Q^2 + Q^2(1\text{Al})$$

Ce degré d'hydratation peut être comparé à celui obtenu par diffraction des rayons X en utilisant l'équation suivante:

$$DOH = 100 \left[\frac{(\text{SiO}_2)^{\text{XRF}} - (\text{alite})^{\text{XRD}} (\text{SiO}_2)^{\text{alite}} - (\text{belite})^{\text{XRD}} (\text{SiO}_2)^{\text{belite}}}{(\text{SiO}_2)^{\text{XRF}}} \right]$$

avec:

$(\text{SiO}_2)^{\text{XRF}}$: quantité de SiO_2 dans le mélange anhydre obtenu par fluorescence X,

$(\text{alite/belite})^{\text{XRD}}$: rapport alite sur bélite obtenu par diffraction des rayons X,

$(\text{SiO}_2)^{\text{alite/belite}}$: quantité de SiO_2 dans l'alite / la bélite obtenu soit par l'analyse de la composition des phases par microscopie, soit en utilisant la composition de ces phases proposées par Taylor [8].

Il est également possible de calculer le rapport atomique Al/Si à partir des micronanalyses X dans la matrice de ciment (Figure 28 (a)). Les deux techniques possèdent chacune leur limite : pour la RMN la décomposition n'est pas unique du fait du recouvrement des différentes raies et dans le cas de la microanalyse, la poire d'interaction est relativement importante et il n'est pas possible d'analyser uniquement la phase C-S-H. Une approche plus fine consiste à utiliser un MET au lieu du MEB pour réaliser ces microanalyses X. Nous avons regroupé sur la Figure 29 les différentes analyses effectuées au cours du post doctorat de Mohsen Ben Haha à l'Empa, des thèses de Vanessa Kocaba [Th1] et Soren Poulsen [37]. Les valeurs mesurées par ces techniques (ici avec des opérateurs, des matériaux et dans des laboratoires différents) restent proches. Malheureusement, nous n'avons qu'un seul point de comparaison entre le MET et la RMN et même si l'accord est excellent, il serait bon de le confirmer par d'autres séries de mesures.

L'incorporation de l'aluminium dans les C-S-H n'est pas prise en compte dans le modèle thermodynamique des C-S-H. Le logiciel calcule la quantité de C-S-H présent et à partir de la donnée du rapport Al/Si, nous retranchons la quantité d'aluminium correspondante au système. Cette quantité d'aluminium n'est alors plus disponible pour la formation des AFm.

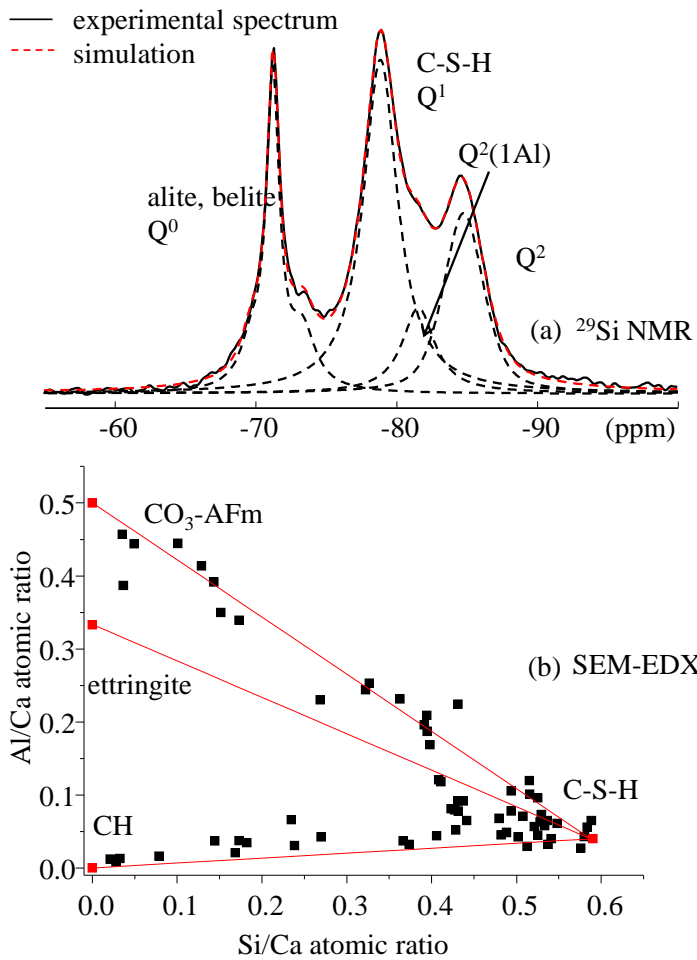


Figure 28: Spectre RMN de ^{29}Si (9.4T, $\nu_r = 4.5$ kHz) d'un ciment hydraté à 91 jours (a) et rapport atomique Al/Ca en fonction de Si/Ca calculé à partir de microanalyses X dans la matrice cimentaire.

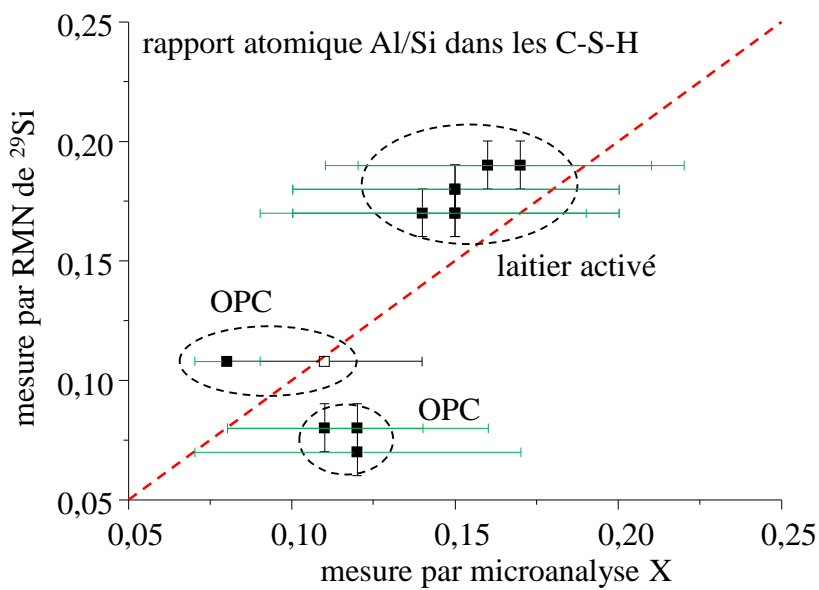


Figure 29: Comparaison du rapport atomique Al/Si dans les C-S-H mesuré par la RMN de ^{29}Si et par microanalyse X dans le cas d'un laitier activé [P20] et de deux OPC [P26, Th1, 37]. Le carré ouvert représente une microanalyse réalisée avec un MET.

Il est intéressant de montrer ici (Figure 30, Figure 31) l'influence de l'incorporation de l'aluminium dans les C-S-H sur la modélisation thermodynamique. Selon les études de Faucon *et al.* [70] menées par RMN du ^{29}Si sur des C-A-S-H de synthèses, le rapport atomique maximal (Al/Si) obtenu dans les C-S-H, pour des rapports Ca/Si variant de 0.66 à 1.7, est d'environ 0.2. Ce taux maximal d'incorporation est en accord avec les différentes données que nous avons publiées dans le cas de C-S-H présents dans des laitiers activés et des OPC (Figure 29). Nous présentons deux exemples : le cas d'un ciment Portland contenant de la calcite et le cas du même ciment Portland sans calcite. Le modèle suppose une hydratation complète des phases alite, bélite, aluminat et ferrite.

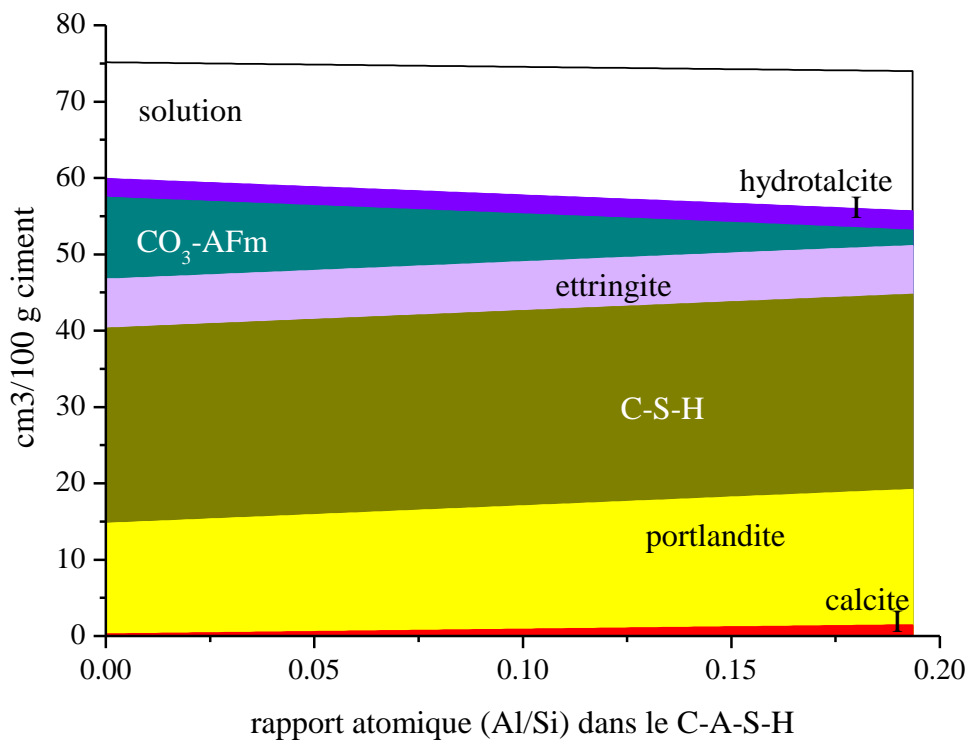


Figure 30: Modélisation thermodynamique de l'hydratation d'un ciment Portland ordinaire en fonction du rapport atomique Al/Si dans les C-A-S-H. Le rapport Ca/Si des C-S-H obtenu par la modélisation est de 1.56.

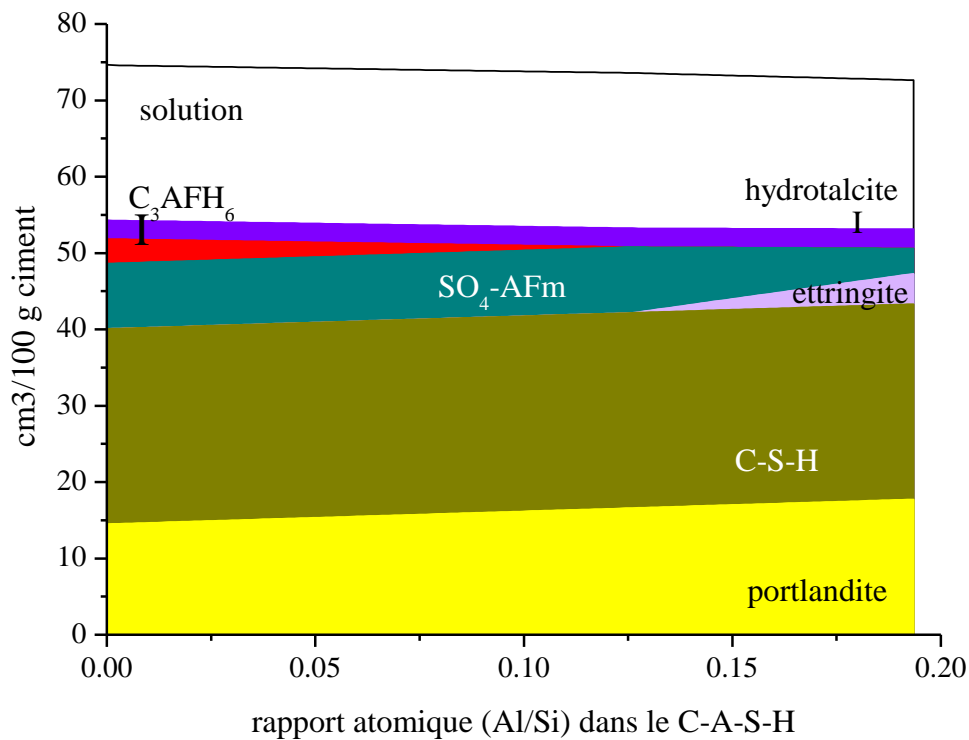


Figure 31: Modélisation thermodynamique de l'hydratation d'un ciment Portland ordinaire sans calcite en fonction du rapport atomique Al/Si dans les C-A-S-H. Le rapport Ca/Si des C-S-H obtenu par la modélisation est de 1.56.

Dans le premier cas (Figure 30), l'assemblage de phases reste le même mais l'aluminium incorporé dans les C-S-H ne sera plus disponible pour former des AFm, d'où une diminution importante de ces AFm avec le taux d'incorporation d'aluminium. Le second cas (Figure 31) présente au contraire une modification de l'assemblage de phases. Pour un faible taux d'incorporation, une phase de la famille hydrograndite $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_{3-y}(\text{OH})_{4y}$ apparaît lors de la simulation, la quantité en $\text{SO}_4\text{-AFm}$ est limitée ici par la teneur en sulfate disponible. Un cas similaire peut arriver dans le premier cas si la teneur en calcite devient relativement faible. Nous pouvons noter que lors des simulations, nous n'autorisons pas les phases hydrogrossulaires $\text{C}_3\text{AS}_{3-y}\text{H}_{2y}$, incluses dans la famille hydrograndite, à se former. Ces phases sont les plus stables thermodynamiquement mais leurs cinétiques sont extrêmement lentes, leurs mises en évidence expérimentales dans les ciments Portland ordinaires n'ont été faites que dans le cas des ciments hydratés plusieurs années [8] ou dans le cas de cure en autoclave [P4]. Si nous autorisons ces phases à se former, le C_3AFH_6 est moins stable thermodynamiquement que les phases hydrogrossulaires. À partir d'un taux d'incorporation

d'environ 0.12, l'ettringite se forme aux dépends de la phase AFm. Expérimentalement, il serait sans doute difficile de mettre en évidence ce changement dans le cas d'un ciment Portland ordinaire : d'une part le rapport Al/Si est généralement inférieur à 0.13, d'autre part l'ettringite est généralement présente dès les premières minutes d'hydratation et se convertit lentement en SO₄-AFm. Ces diagrammes sont présentés pour illustrer les difficultés de l'approche thermodynamique et la nécessité de comparer cette approche avec les données expérimentales.

4.3.2. La solution interstitielle

La composition de la solution interstitielle peut nous fournir de précieux renseignements sur le mécanisme d'hydratation et les interactions entre la phase solide et liquide. Il est possible, même après la prise, d'extraire cette solution en pressant une éprouvette de ciment contenue dans une cellule en acier. Les pressions exercées peuvent atteindre 530 N.mm⁻² [71]. La solution est alors filtrée à 0.45 µm puis analysée par spectrométrie d'émission optique (ICP OES). Nous présentons sur la Figure 32 un exemple représentatif de composition de solution interstitielle en fonction du temps d'hydratation dans le cas d'un ciment Portland ordinaire avec un rapport eau sur ciment de 0.5. Généralement, il est nécessaire d'utiliser des rapports relativement élevés afin de pouvoir extraire suffisamment de solution. Nous pouvons observer une teneur importante en alcalins (Na et K) dès le début de l'hydratation. La composition élémentaire d'un ciment OPC donne généralement des teneurs en alcalins relativement faibles (de l'ordre de 0.2 à 1 % en masse) mais ceux-ci peuvent être, en partie, extrêmement solubles. Dès les premiers instants de l'hydratation, une partie de ces alcalins, ceux contenus dans les sulfates, partent en solution et imposent un pH relativement élevé d'environ 13. Nous pouvons observer une augmentation de la teneur en alcalins avec le temps. La solution interstitielle se concentre d'autant plus en alcalins à mesure que l'eau s'incorpore dans les hydrates. De plus, les alcalins contenus dans les phases du clinker, plus lentes à se dissoudre, partent en solution à mesure que ces phases s'hydratent. Toutefois, Hong et Glasser [72] ont montré qu'une partie de ces alcalins est incorporée dans les C-S-H et que cette incorporation augmentait à mesure que le rapport C/S des C-S-H diminuait. Il est possible de tenir compte de ces comportements dans la modélisation, d'une part en incluant les données expérimentales de Hong et Glasser et d'autre part en ajustant les teneurs en alcalins mesurées par analyse élémentaire et par analyse de Bogue inverse par la modification de la teneur en alcalin des phases du clinker.

Les concentrations en Ca, SO₄, et OH restent plus ou moins constantes durant les premières heures d'hydratation. Durant ces premiers instants d'hydratation, la présence de gypse et le pH de la solution imposent ces concentrations. Les concentrations en Si et Al restent faibles, la limite de détection pour l'Al est de l'ordre de 0.1 mmol.l⁻¹.

Les évolutions majeures surviennent pour un temps d'hydratation entre 6 h et 1 jour. Nous observons une diminution de la concentration en ions SO₄ et Al dans la solution alors que pendant le même temps, les concentrations en OH, Si et Al augmentent. Ces évolutions correspondent avec la dissolution complète des phases solides sulfates (gypse, anhydrite) observée par diffraction des rayons X. La solution est alors en équilibre avec les hydrates portlandite, C-S-H, Aft et AFm. Il est important de noter ici que nous pouvons avoir une différence importante au niveau de la cinétique entre la modélisation et les données expérimentales. En effet, le logiciel de modélisation GEMS converti immédiatement l'anhydrite en gypse. Toutefois, en pratique, l'anhydrite présente une cinétique de dissolution plus faible que le gypse [73].

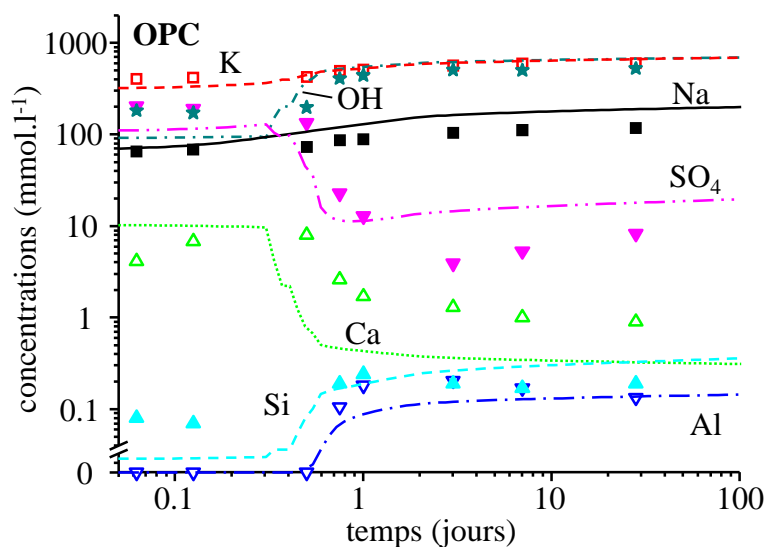


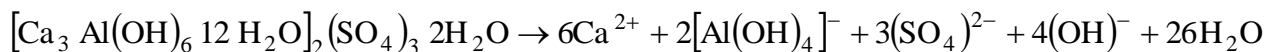
Figure 32: Concentrations des espèces K, Na, OH, SO₄, Ca, Si Al dans la solution interstitielle d'un ciment Portland obtenues expérimentalement (symbole) et par modélisation thermodynamique (ligne) en fonction du temps d'hydratation [P26].

Nous pouvons alors observer un décalage dans le temps du moment où les concentrations évoluent entre le modèle et les données expérimentales. Ce phénomène est d'autant plus visible sur les systèmes riches en sulfates tels que les ciments à prise rapide où des sulfates (gypse, anhydrite...) sont ajoutés au Portland ou aux ciments alumineux [C10]. Il est possible d'améliorer la simulation en entrant dans le modèle les données expérimentales

de l'évolution au cours du temps des différentes phases sulfates déduites par exemple par diffraction des rayons X.

La détermination de la concentration des différentes espèces chimiques en solution permet également de calculer l'indice de saturation effectif. L'indice de saturation (IS) de la solution par rapport à un solide est donné par le rapport du logarithme décimal du produit d'activité ionique (IAP) sur le produit de solubilité du solide. Un indice de saturation positif implique une sursaturation de la solution par rapport au solide considéré. Ce solide peut donc être présent et dans ce cas ne se dissout pas. Toutefois, pour des raisons de cinétique, il est possible que ce solide ne soit pas présent. Par exemple, la phase de type hydrogrossulaire C_3AH_6 est une phase particulièrement stable du point de vue de la thermodynamique mais elle est extrêmement lente à se former. Elle n'est observée, dans le cas des ciments Portland, que pour des temps d'hydratation relativement longs ou après un autoclave [P4]. Un indice de saturation négatif indique que la solution est sous saturée par rapport à ce solide. Ce solide ne peut donc se former ou, s'il est présent, se dissout. Afin de comparer les différents indices de saturation, il est préférable d'utiliser un indice de saturation effectif qui correspond à l'indice de saturation divisé par le nombre d'ions participants à la réaction pour former le solide. Pour illustrer ce calcul, nous pouvons prendre l'exemple suivant:

Les constantes d'équilibre chimique utilisées pour la modélisation sont compilées dans l'article de Lothenbach *et al.* [71]. Pour l'ettringite, nous avons:



La constante de solubilité associée à cette réaction est $K_{SO} = 10^{-45.09}$ et le produit d'activité associé à cette réaction est :

$$IAP = \{Ca^{2+}\}^6 \{[Al(OH)_4]^{-}\}^2 \{(SO_4)^{2-}\}^3 \{(OH)^{-}\}^4$$

Nous prenons cet exemple suivant tiré de l'une de nos études sur les ciments alumineux [C10]. Il s'agit d'un mélange ciment alumineux- anhydrite hydraté à 28 jours.

Ca	Al ^a	S	OH
(mmol/l)			
19.8	< 0.1	41.9	0.3

^a: la concentration de Al est sous la limite de détection (0.1 mmol.l⁻¹). Pour le calcul, nous prenons cette valeur de 0.1 mmol.l⁻¹.

Le produit d'activité ionique est alors égal à $3.6 \cdot 10^{-37}$ ce qui conduit à un indice de saturation de 8.4 (pour simplifier, nous prenons ici les concentrations, avec GEMS, en considérant les activités, nous obtenons un indice de 6.9). Si nous excluons l'eau, le nombre d'ions participant à la réaction pour former le solide est de $6+2+3+4 = 15$, soit un indice de saturation effectif d'environ 0.6. Nous présentons ci-dessous le cas d'un ciment Portland. Nous pouvons observer que la solution est sous saturée par rapport à l'anhydrite, cette phase se dissout, et en sursaturation par rapport à l'ettringite, la portlandite, les AFm (phases détectées par diffraction des rayons X).

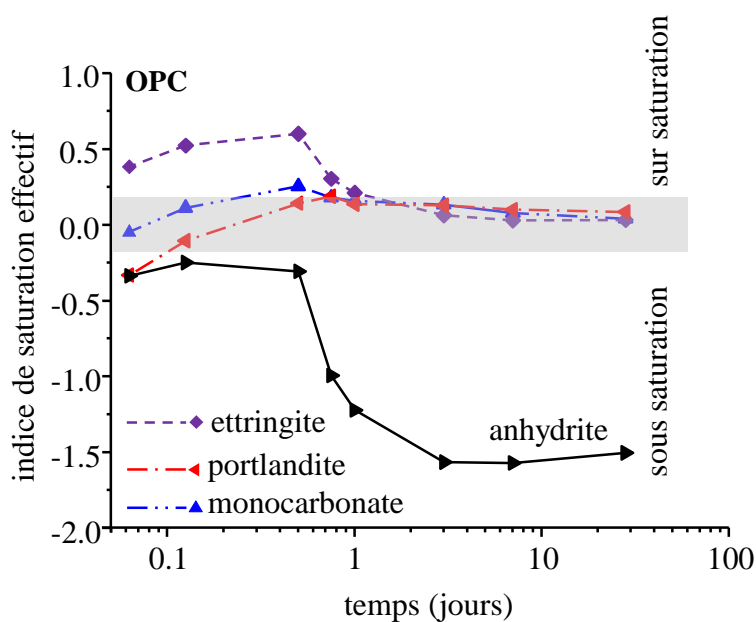


Figure 33: Indices de saturation effectifs calculés par modélisation thermodynamique à partir des concentrations obtenues expérimentalement dans la solution interstitielle en fonction du temps d'hydratation [P26].

4.3.3. Le suivi de l'hydratation entre 0 et 24 heures

La calorimétrie à flux thermique s'est imposée depuis quelques années que ce soit en laboratoire de recherche académique ou en industrie comme la technique de référence pour le suivi de l'hydratation dès le moment du mélange avec l'eau et jusqu'à quelques jours d'hydratation. Cette approche a été utilisée systématiquement dans l'ensemble des études concernant l'hydratation.

Les enthalpies des réactions qui se déroulent durant les premiers jours peuvent se déduire de la base de données du logiciel GEMS :

réaction	enthalpie de réaction	
	kJ.mol ⁻¹	J.g ⁻¹
réaction de l'alite		
$C_3S + 3.43 H \rightarrow C_{1.67}SH_{2.1} + 1.33 CH$	- 122	-534
$C_3S + 3.47 H \rightarrow C_{0.83}SH_{1.3} + 2.17 CH$	- 130	-569
réaction de la bélite		
$C_2S + 2.43 H \rightarrow C_{1.67}SH_{2.1} + 0.33 CH$	-45	-263
$C_2S + 2.47 H \rightarrow C_{0.83}SH_{1.3} + 1.17 CH$	-53	-309
dissolution du C ₃ A		
$C_3A + 6 H_2O \rightarrow 2 Al(OH)_4^- + 2.5 (OH)^- + 1.5 Ca^{2+} + 1.5 Ca(OH)^+$	-236	-873
dissolution du C ₄ AF		
$C_4AF + 10H_2O \rightarrow 2Al(OH)_4^- + 2Fe(OH)_4^- + 2(OH)^- + 2 Ca^{2+} + 2Ca(OH)^+$	-136	-280
dissolution du gypse		
$3CaSO_4.2H_2O + 1.5(OH)^- \rightarrow 1.5Ca^{2+} + 1.5Ca(OH)^+ + 3SO_4^{2-} + 6H_2O$	10	55
dissolution de l'hémihydrate		
$2CaSO_4.0.5H_2O + (OH)^- \rightarrow Ca^{2+} + Ca(OH)^+ + 2SO_4^{2-} + H_2O$	-10	-67
précipitation de l'ettringite		
$3Ca^{2+} + 3Ca(OH)^+ + 2[Al(OH)_4]^- + 3(SO_4)^{2-} + (OH)^- + 26H_2O$ $\rightarrow [Ca_3 Al(OH)_6 12 H_2O]_2 (SO_4)_3 2H_2O$	-264	-210
précipitation du monocarbonate CO ₃ -AFm		
$2Ca^{2+} + 2Ca(OH)^+ + 2[Al(OH)_4]^- + 0.5(CO_3)^{2-} + 3(OH)^- + 5.5H_2O$ $\rightarrow [Ca_2 Al(OH)_6]_2^{2+} [(CO_3)^{2-}]_{0.5} (OH)^- 5.5 H_2O$	-101	-178
précipitation de l'hémicarbonate OH,CO ₃ -AFm		
$2Ca^{2+} + 2Ca(OH)^+ + 2[Al(OH)_4]^- + (CO_3)^{2-} + 2(OH)^- + 5H_2O$ $\rightarrow [Ca_2 Al(OH)_6]_2^{2+} [(CO_3)^{2-}] 5 H_2O$	-86	-152

Tableau 10: Enthalpies des réactions se déroulant les premiers jours de l'hydratation du ciment Portland.

A partir de ces données et de l'évolution avec le temps des différentes phases (Figure 21 et Figure 23), il est possible de calculer la chaleur d'hydratation en fonction du temps et de comparer ce calcul aux données expérimentales obtenues par calorimétrie à flux thermique.

5. Cas d'un mélange ciment alumineux- anhydrite.

Différents systèmes cimentaires ont été étudiés en utilisant cette méthodologie. Nous résumons dans le Tableau 11 les systèmes étudiés :

Système	Condition	référence
OPC	20°C et 80°C, 7. 10 ⁶ b	P1,
OPC + calcite		P7, P14, P28
OPC + TiO ₂ / Al ₂ O ₃		A1, C4
OPC + fumée de silice	7, 20, 50°C et 80°C, 7. 10 ⁶ b	P5, A4
OPC + fumée de silice + laitier		P23
OPC + calcite + cendres volantes	5, 20 et 40°C	P14, P24
OPC- CSA		P18, C6
OPC + anhydrite + C ₁₂ A ₇		P26
CAC + anhydrite		C10
laitier activé	Na(OH), Na ₂ SiO ₃ . 5H ₂ O	P15, P19, P20, P21, C5

Tableau 11: Systèmes cimentaires étudiés.

Nous présentons dans ce qui suit le cas d'un mélange ciment alumineux- anhydrite [C10], cet exemple est particulièrement intéressant car il montre la nécessité d'une approche à la fois expérimentale et thermodynamique. Le système ciment alumineux- anhydrite est souvent employé dans des formulations pour la fabrication de chape autonivelante, de colle à carreaux et de mortiers techniques en raison de ces différentes propriétés telles que le durcissement rapide et le retrait compensé. Le mécanisme à l'origine de ces propriétés spécifiques est dans la plupart des cas du à la formation rapide d'ettringite. Le ciment alumineux en lui-même ne contient pas le sulfate nécessaire à la formation d'ettringite, c'est pourquoi, il est nécessaire de le mélanger avec une source de sulfate (gypse, hemihydrate, anhydrite II ou III). Il est intéressant de noter que la source de sulfate à travers notamment sa solubilité, est un paramètre extrêmement important. Cette influence n'a pas été étudiée au cours de cette étude mais on pourra par exemple se reporter à l'étude suivante pour plus de détails [74]. Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés à l'influence du rapport Al₂O₃/SO₃ et du rapport eau sur solide sur la cinétique d'hydratation du ciment alumineux et l'assemblage de phases.

5.1. Matériaux

Les matériaux de base sont le ciment alumineux Ternal RG (fourni par KERNEOS) et l'anhydrite II. Les compositions de ces matériaux sont présentées dans le Tableau 12.

Phases (% massique)	Ternal anhydrite		Éléments (% massique)	Ternal anhydrite	
CA	54.6	0	Na ₂ O	0.07	0.12
C ₁₂ A ₇	1.6	0	MgO	0.47	1.44
C ₂ AS	9.7	0	Al ₂ O ₃	39.75	0.62
C ₂ S	4.3	0	SiO ₂	4.35	2.33
C ₄ AF	10.3	0	P ₂ O ₅	0.16	0.03
C ₂ F	3.0	0	SO ₃	0.12	52.07
CT	6.5	0	K ₂ O	0.11	0.20
C ₃ FT	1.1	0	CaO	36.53	38.61
C ₂₀ A ₁₃ M ₃ S ₃	2.3	0	TiO ₂	1.83	<0.01
C ₄ A ₃ S̄	0.2	0	Mn ₂ O ₃	0.26	<0.01
Fe ₃ O ₄	6.3	0	Fe ₂ O ₃	16.15	0.24
quartz	0	1.5	CO ₂	0	2.6
anhydrite	0	88.1	K ₂ O _{soluble}	0.09	<0.01
dolomite	0	6.8	Na ₂ O _{soluble}	0.03	<0.01
gypse	0	3.6	perte au feu (950°C)	0.13	3.76

Tableau 12: composition minéralogique et élémentaire du ciment alumineux et de l'anhydrite [C10].

5.2. Approche thermodynamique

Dans ce système, nous pouvons faire varier le rapport massique ternal sur anhydrite ainsi que le rapport massique eau sur solide. Dans une première approche, nous avons supposé que les phases C₂AS, C₂F, CT, C₃FT, Fe₃O₄, quartz et dolomite sont faiblement hydrauliques [75] et ne réagissent pas. Les autres phases sont totalement hydratées. Le résultat de la simulation thermodynamique est présenté sur la Figure 34 pour deux rapports eau sur solide.

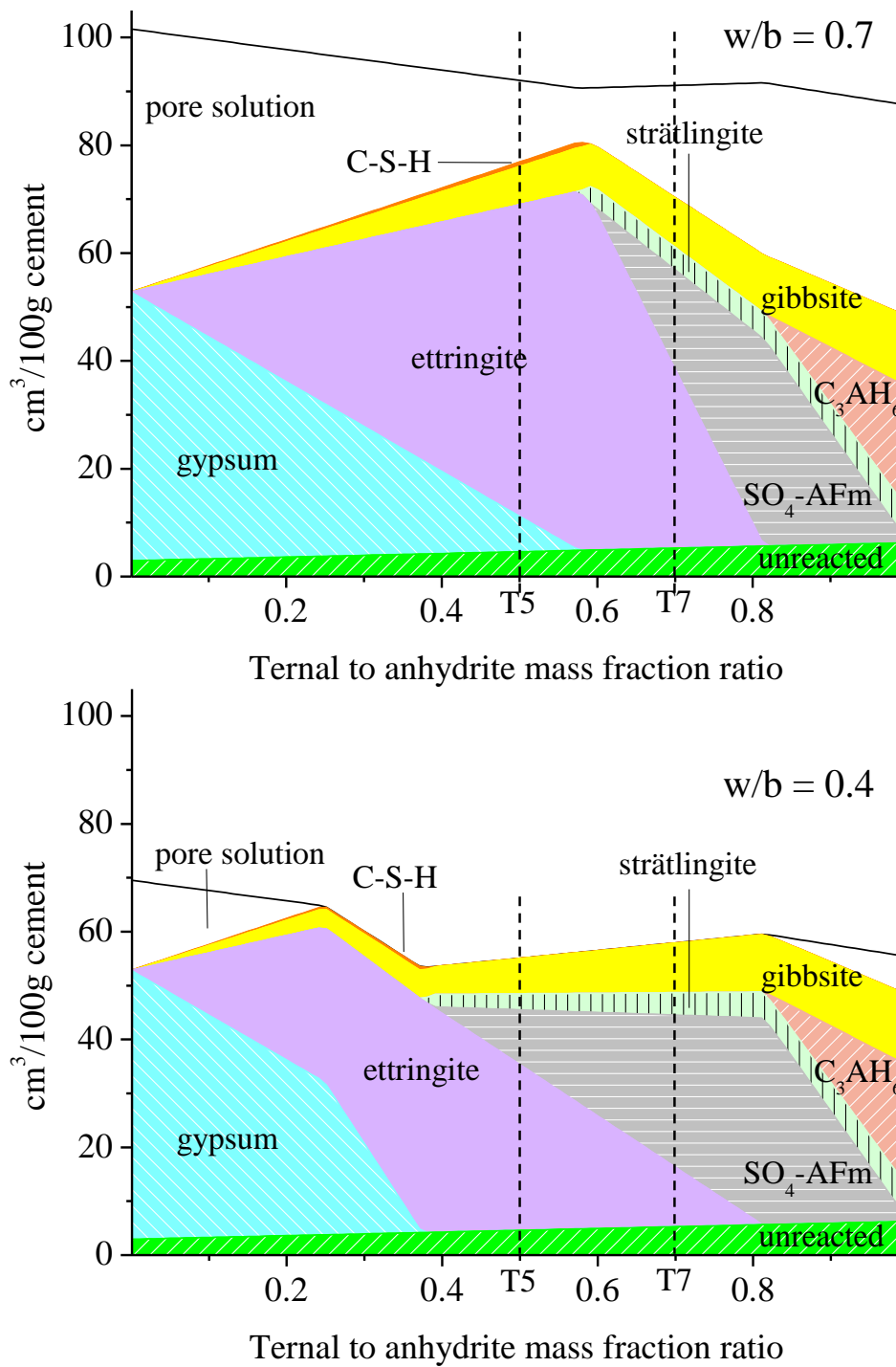


Figure 34: Modélisation thermodynamique du système ternal- anhydrite en fonction du rapport massique ternal sur anhydrite. T5 et T7 représentent les deux systèmes étudiés expérimentalement.

En l'absence de ternal (rapport ternal sur anhydrite = 0), le système est formé de gypse et d'une solution poreuse. A noter que le gypse est thermodynamiquement plus stable que l'anhydrite et donc GEMS convertira immédiatement l'anhydrite en gypse même si, en pratique, la dissolution de l'anhydrite peut être beaucoup plus lente que celle du gypse [73]. En l'absence de sulfate, nous retrouvons l'assemblage de phases classique associé à l'hydratation du CA, c'est-à-dire la présence de gibbsite et de C_3AH_6 :



La modélisation prévoit également la présence de strätlingite due à la présence de bélite dans le ternal et une faible quantité de SO_4 -AFm. La source de sulfate provient ici des 0.2 % de ye'elinite présente dans le ternal. Dans le cas intermédiaire, nous formons de l'ettringite et du monosulfate. Dans le cas d'un rapport eau sur solide de 0.4, la quantité de solution interstitielle est quasi nulle pour un rapport ternal sur anhydrite compris entre 0.25 et 0.8. Afin de valider l'approche thermodynamique, les formulations T5 (50 % en masse de ternal et 50 % en masse d'anhydrite) et T7 (70% en masse de ternal et 30% d'anhydrite) ont été réalisées.

5.3. L'assemblage de phases

L'assemblage de phases a été suivi par la diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique. La RMN de ^{27}Al a été tentée sur le Ternal mais la forte teneur en paramagnétiques rend le signal faible et inexploitable. Les diffractogrammes des échantillons T5 et T7 avec un rapport eau sur solide de 0.7 sont représentés sur la Figure 35. Pour T5, la phase CA réagit rapidement et est totalement dissoute après 12 heures. L'anhydrite commence à réagir vers 5 heures et sa dissolution continue jusque 1 jour. L'anhydrite est toujours présente dans le système même après 2.5 ans. L'ettringite est le principal produit d'hydratation qui se forme pendant la dissolution de l'anhydrite et du CA. Un large pic, dû à la faible cristallinité, d' AH_3 est également détecté par la DRX. La présence d' AH_3 est davantage mise en évidence par analyse thermogravimétrique. L'échantillon T7 présente un assemblage de phases similaires avec la présence en plus de phases AFm (SO_4 -AFm, CO_3 -AFm) et de strätlingite après 3 jours. Les échantillons avec un rapport eau sur solide de 0.7 présentent un assemblage de phases similaire toutefois le manque d'eau ne permet pas une hydratation complète ; ainsi que le montre la Figure 37 (et les diffractogrammes de DRX), nous avons toujours la présence de CA dans ces échantillons. Nous ne présentons dans la suite que les résultats pour un rapport eau sur solide de 0.7.

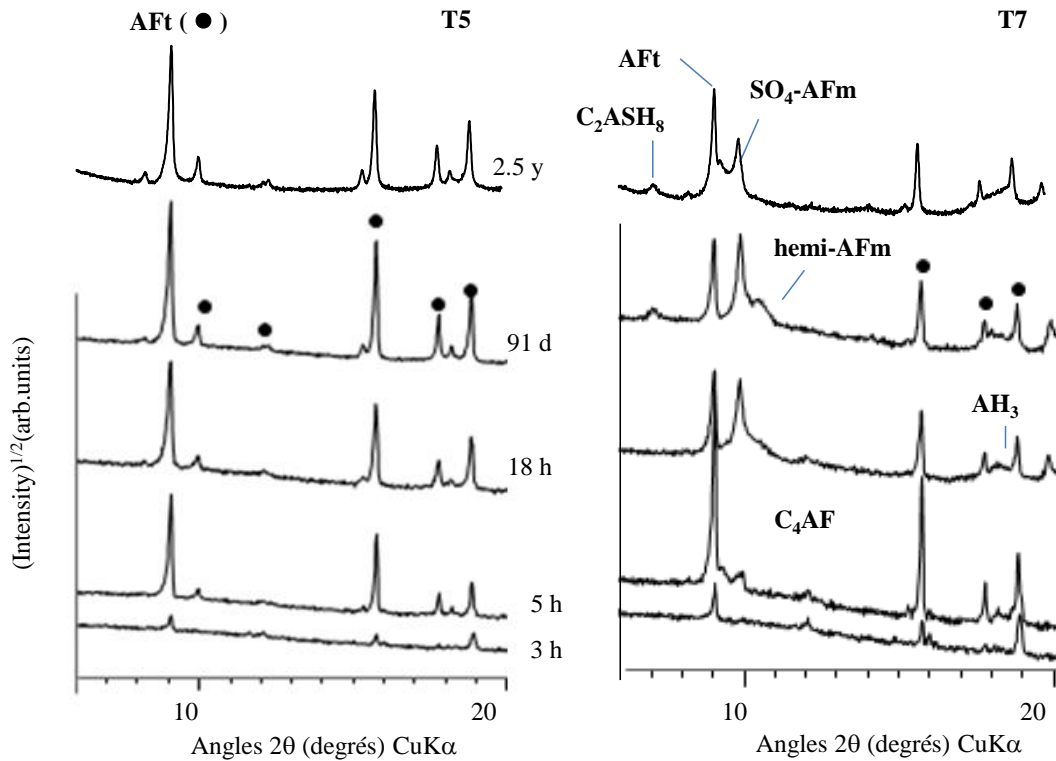


Figure 35: diffractogrammes des échantillons T5 et T7, rapport eau/solide = 0.7.

Ainsi que présentée dans la partie méthodologie, nous pouvons suivre quantitativement la teneur en CA en fonction du temps d'hydratation par analyse Rietveld. Nous avons également fourni au logiciel de simulation le degré d'hydratation de l'anhydrite. Nous reviendrons sur la présence de cette anhydrite par la suite. Le suivi de la teneur en anhydrite par DRX est plus délicat en raison de l'orientation préférentielle de cette phase. Nous avons estimé le degré d'hydratation de l'anhydrite en le comparant à l'aide du logiciel GEMS à la teneur en ettringite à 91 jours (Figure 38). La simulation avant 1 jour est mauvaise du fait que le gypse est thermodynamiquement plus stable que l'anhydrite. GEMS ne prévoit que la présence de gypse à la place de l'anhydrite et ne tient pas compte de la cinétique de dissolution beaucoup plus lente de l'anhydrite par rapport au gypse. Il serait possible d'améliorer la simulation en fournissant au logiciel non pas la limite du degré d'hydratation de l'anhydrite mais sa cinétique. La modélisation rend bien compte de l'assemblage de phases observé expérimentalement (Figure 39). La principale différence entre T5 et T7 provient du rapport ettringite sur SO4-AFm qui, comme observé précédemment dans les ciments sulfo alumineux [76], décroît avec la teneur en sulfate de calcium dissous.

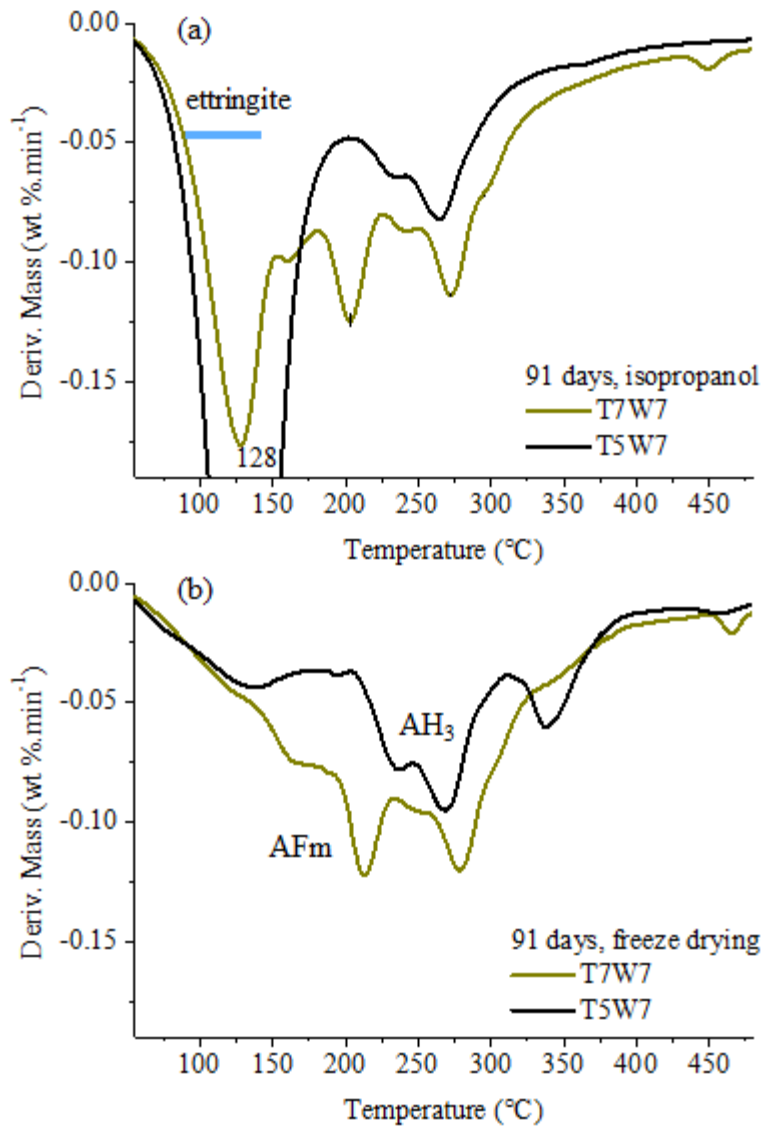


Figure 36: Effet de l'arrêt d'hydratation sur le mélange ciment alumineux- anhydrite, arrêt par immersion dans l'isopropanol (a), arrêt par lyophilisation (b).

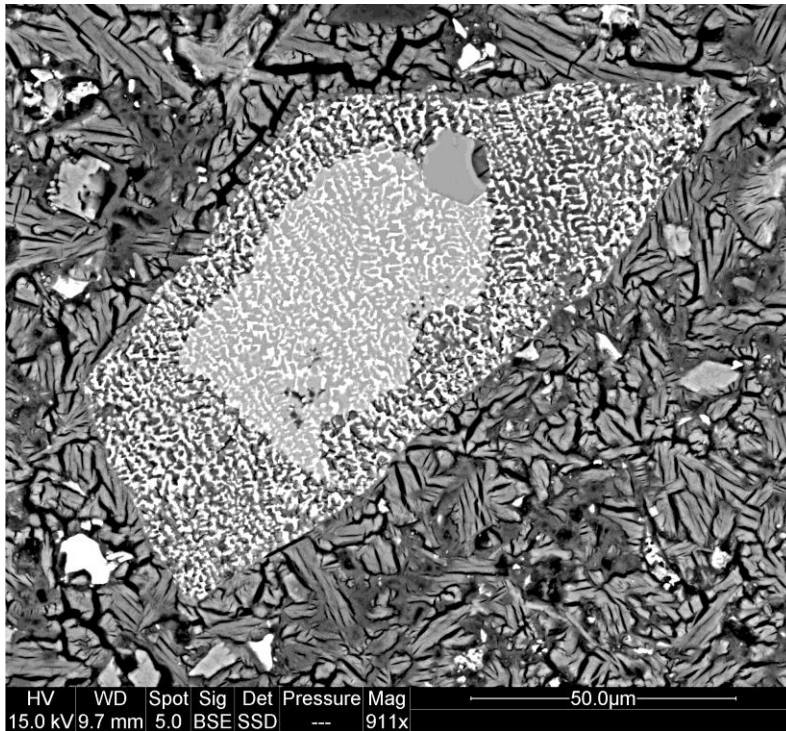


Figure 37: Image SEM-BSE d'une surface polie de l'échantillon T5 à 2.5 ans pour un rapport eau sur solide de 0.7. Nous notons l'hydratation incomplète du grain de CA.

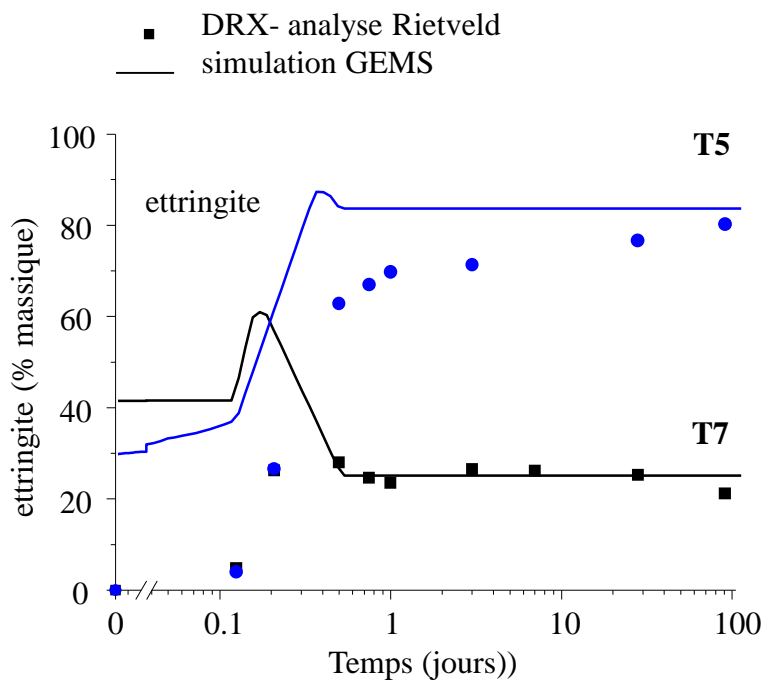


Figure 38: Teneur en ettringite en fonction du temps d'hydratation.

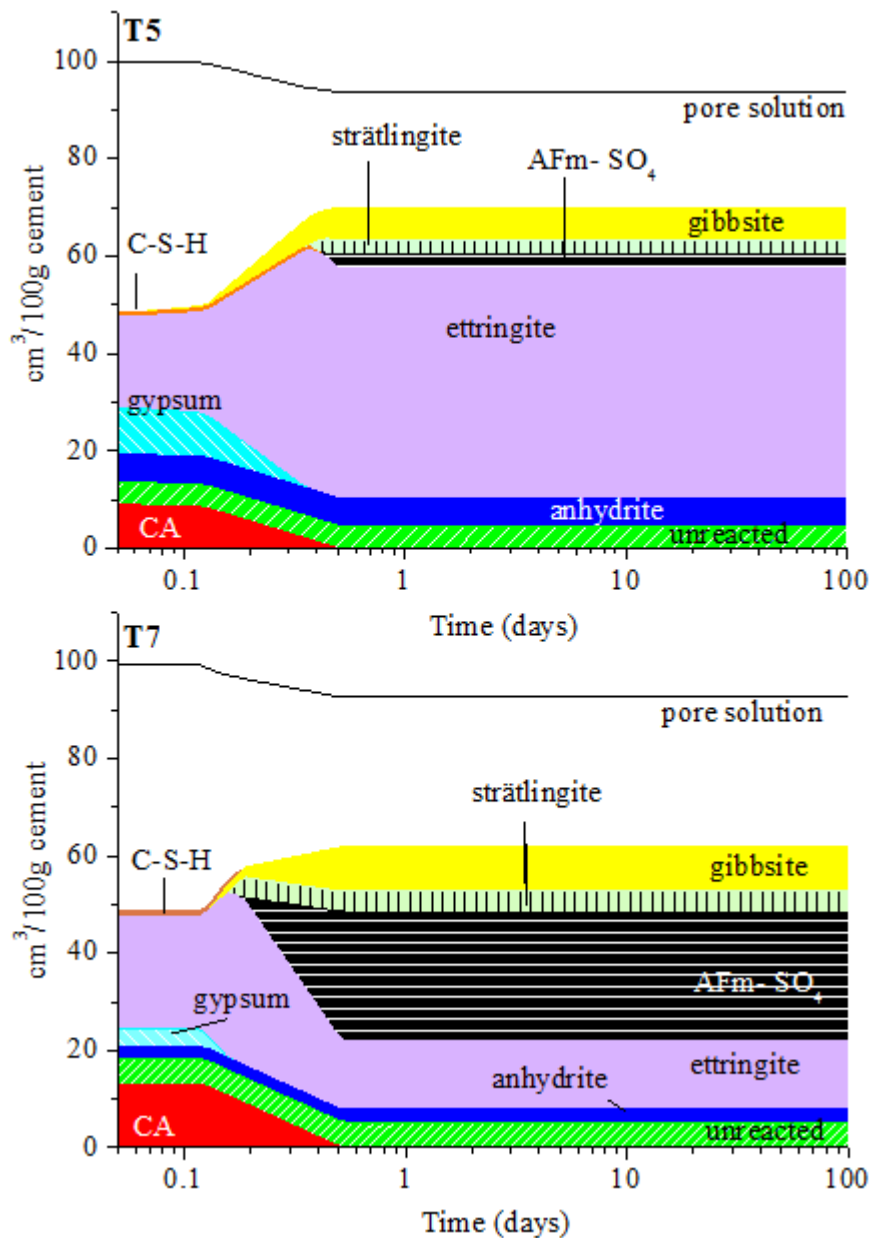


Figure 39: Modélisation de l'assemblage de phases en fonction du temps d'hydratation. Le degré d'hydratation à 91 jours de l'anhydrite a été fixé (voir texte).

5.4. Solution interstitielle

Nous n'avons étudié que la formulation avec un rapport eau sur solide de 0.7. Dans l'autre formulation, il est difficile d'extraire la solution interstitielle. Les concentrations des éléments majoritaires dans la solution interstitielle sont présentées sur la Figure 40. Les principales variations dans la composition de la solution se situent entre 1.5 et 5 heures. Durant cette période, les concentrations en K, Na et sulfate augmentent dans T5 alors que la concentration en Al décroît et celle en Ca reste constante. L'augmentation de la teneur en

alcalins peut s'expliquer par la diminution d'eau dans la solution lors de la formation des hydrates qui peuvent incorporer beaucoup d'eau (principalement l'ettringite et l' AH_3). La diminution en Al correspond à la formation d'ettringite observée par diffraction des rayons X. Par la suite la solution est en équilibre avec l'ettringite et l'anhydrite. La situation est différente dans le système T7 : nous n'observons pas de diminution de la teneur en Al mais une augmentation de la concentration en Ca. La concentration en sulfate est également moins importante indiquant que la solution n'est plus en équilibre avec l'ettringite-anhydrite mais avec les phases AH_3 -AFm- ettringite.

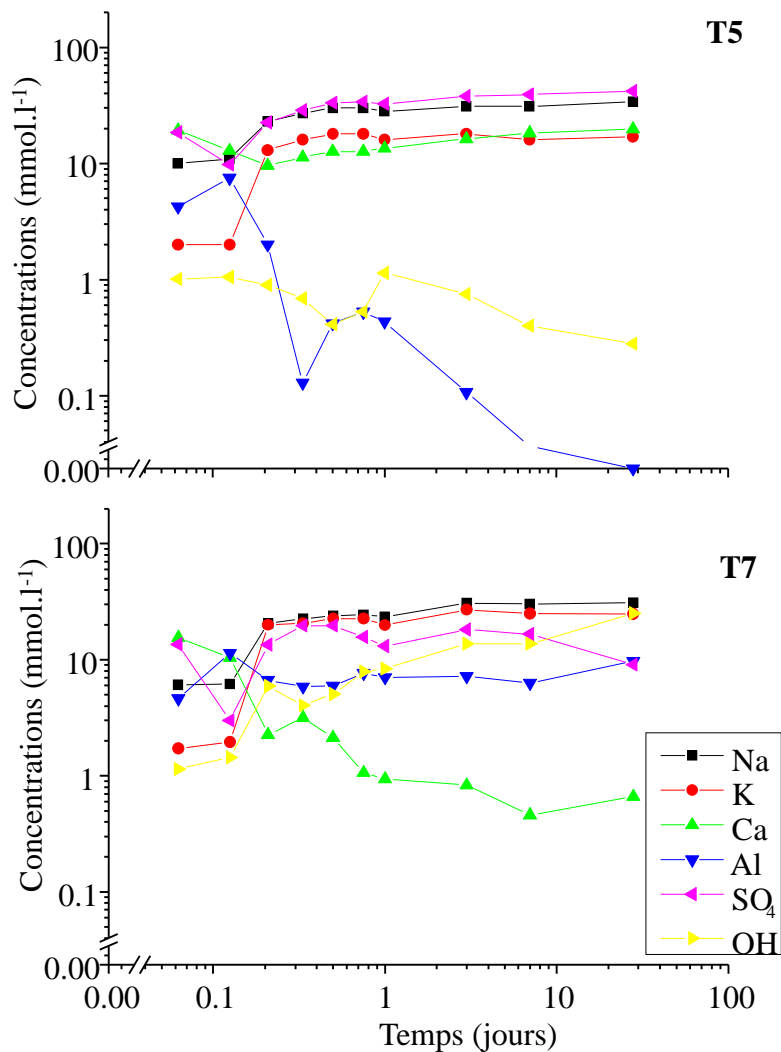


Figure 40: Concentrations des éléments majoritaires dans la solution interstitielle des échantillons T5 et T7.

Le calcul des indices effectifs de saturation (Figure 40) nous montre une différence importante entre les deux systèmes vis-à-vis de l'anhydrite : le système T5 est en équilibre

avec l'anhydrite et il n'est donc pas surprenant de trouver de l'anhydrite dans ce système ; par contre dans le système T7, la solution est sous-saturée par rapport à l'anhydrite.

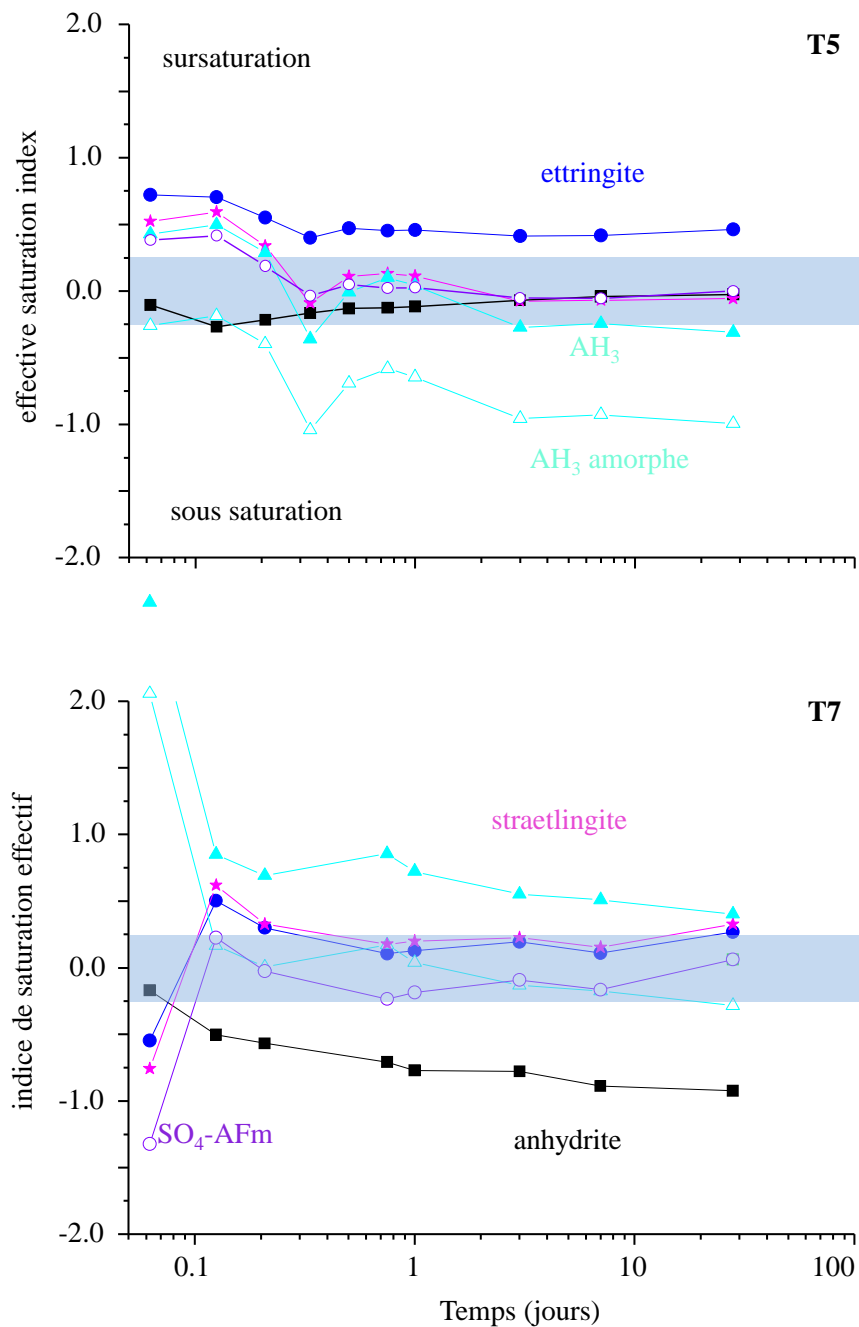


Figure 41: Indices de saturation effectifs calculés par modélisation thermodynamique à partir des concentrations obtenues expérimentalement dans la solution interstitielle en fonction du temps d'hydratation.

Dans le système T7, l'anhydrite devrait donc se dissoudre or même après plus de deux ans, l'intensité du pic de diffraction de l'anhydrite reste similaire et ce composé reste clairement visible par microscopie électronique (Figure 42). Nous pouvons observer que le

grain d'anhydrite dans les échantillons T5 et T7 est entouré de AH_3 . La couche de AH_3 dans le cas de T7 autour du grain d'anhydrite est particulièrement importante (de l'ordre de 5 μm) et peut expliquer la persistance de ce grain par un blocage mécanique de l'hydratation comme suggéré par Bayoux *et al.* [73]. Nous observons une situation similaire également après deux ans d'hydratation. Nous n'avons malheureusement pas dans cette étude suivi les propriétés macroscopiques telles que l'expansion.

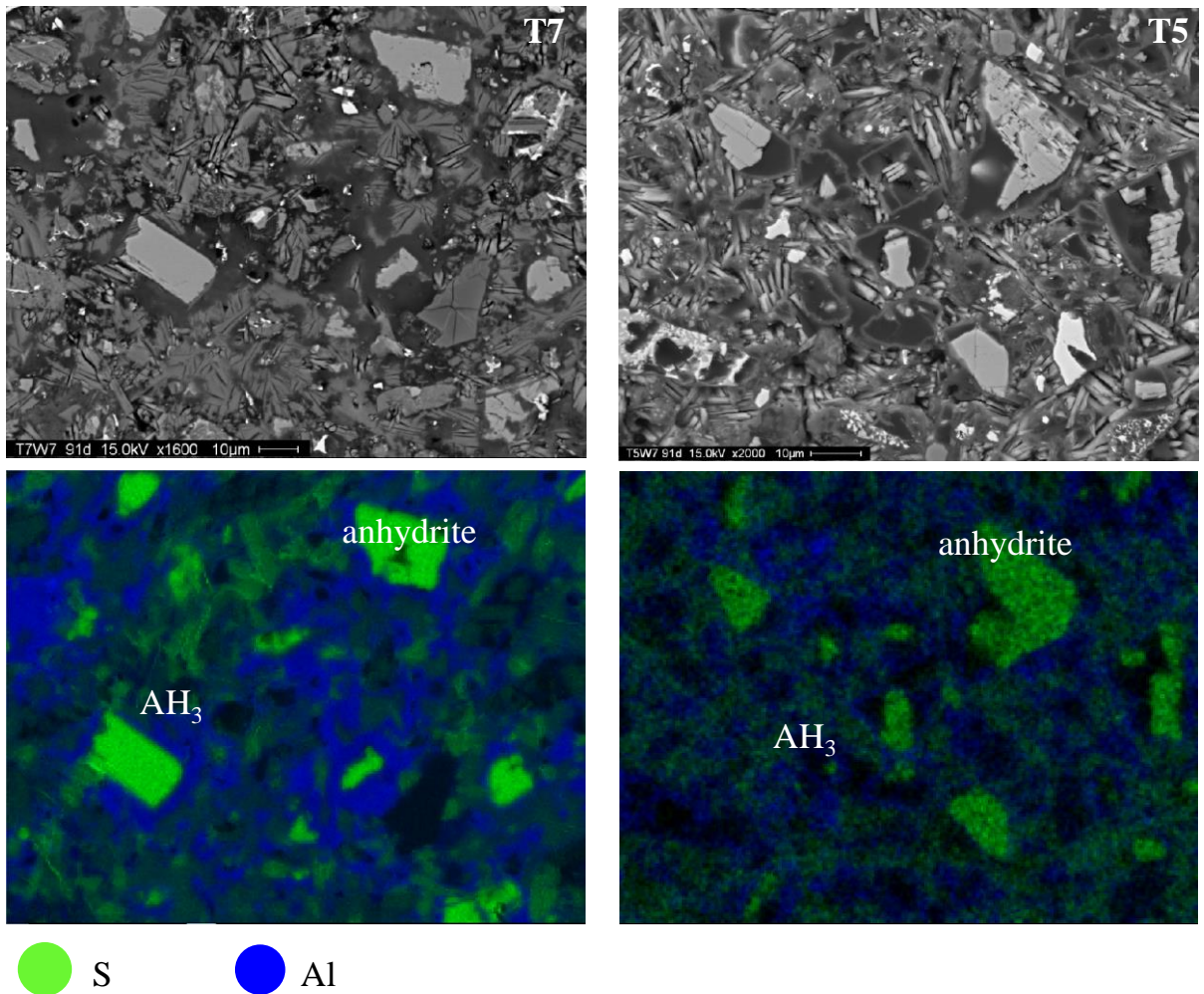


Figure 42: Images en mode BSE et cartographie des éléments S et Al dans les échantillons T5 et T7 à 91 jours d'hydratation.

Toutefois, ce cas est particulièrement intéressant et montre la nécessité de corréler l'approche thermodynamique à l'approche expérimentale qui permet de valider ou non l'approche thermodynamique et permet d'appréhender la cinétique d'hydratation du système.

6. Perspectives

Les chapitres précédents viennent de résumer les principales thématiques sur lesquelles j'ai travaillé depuis la fin de ma thèse. Les perspectives pour les années à venir doivent bien sûr s'appuyer sur ce bilan personnel, et sur les axes de recherches déjà en place au sein de l'école des mines d'Alès. Ces perspectives doivent également prendre en compte, voire anticiper les tendances industrielles car il ne faut pas oublier que la recherche dans les écoles des mines est à vocation applicative. Enfin, ces perspectives doivent également prendre en compte, le contexte interne au C2MA et les contraintes imposées par l'école des mines d'Alès. Dans le contexte interne au C2MA, le projet de recherche du pôle MSGC (Matériaux du Génie Civil- responsable : Éric Garcia Diaz) s'est recentré à partir de 2011 sur les «Éco-Matériaux de Construction » à travers deux axes :

- axe 1 : stabilité et dispersion des suspensions, (animatrice : Nathalie Azéma)
- axe 2 : matériaux hétérophasé béton (animateur : Gwenn Le Saout)

La problématique générale de l'axe 1 porte sur l'étude de la dispersion et de la stabilité de suspensions minérales, essentiellement en milieu aqueux. Cette thématique est relativement ancienne au sein du laboratoire mais l'application de la méthodologie, à savoir l'étude de l'interaction entre particules ou agglomérat de particules au sein d'une suspension, est relativement récente vis-à-vis des matériaux cimentaires [77, 78]. L'objectif de l'axe 2 est d'appréhender les contributions respectives des constituants du matériau béton décrit, comme l'assemblage à l'échelle mésoscopique d'un empilement granulaire (squelette) et d'une matrice poreuse (mortier/pâte de ciment) via une interphase, sur les propriétés du béton frais et durci. Depuis mon arrivée mi-2012, je suis en charge de l'animation de l'axe 2. Il implique actuellement la participation de 4 enseignants chercheurs et 5 thésards. Cet axe de recherche est également en relation étroite avec le département d'enseignement génie civil qui est actuellement le département comprenant le plus d'étudiants. Cette responsabilité conduit naturellement à définir la thématique matériau béton comme ma thématique prioritaire pour les années à venir. Nous pouvons espérer un renfort de deux enseignants chercheurs au sein de l'axe sur le court et long terme, toutefois l'équipe reste de taille modeste au vu de l'ensemble des thématiques étudiées et des charges d'enseignements. Le second point contraignant concerne le financement des thèses, la diminution importante des bourses écoles entraine un financement des doctorants essentiellement sur contrats. Ces contraintes nous imposent un exercice délicat, à savoir éviter une dispersion trop grande dans le nombre et la nature des projets tout en étant dépendant vis-à-vis des partenaires extérieurs. Toutefois, la

demande de collaboration reste relativement importante et nous permet de garder une approche cohérente. Pour ces prochaines années, le projet de recherche consiste à renforcer et développer les thématiques suivantes.

6.1. Matériau hétérophasé béton

Les développements menés depuis 2011 au sein du pôle MSGC ont pour objectif de contribuer à une construction plus écologique et plus durable notamment à travers une gestion rationnelle des ressources. Cette gestion plus rationnelle s'appuie sur l'utilisation de matériaux recyclés, de coproduits de l'industrie et une optimisation de l'utilisation de matériaux traditionnels. Les objets d'études sont les matériaux de construction de type matériaux cimentaires. La démarche multiéchelle vise à expliciter les relations pouvant exister entre la composition, la micro/méso structure et la propriété finale souhaitée. La méthodologie combine des compétences pluridisciplinaires en physico-chimie, mécanique et modélisation numérique. Je dégagerai donc quatre thèmes sur lesquels devraient porter nos efforts:

- *Impact des matériaux non standard sur le comportement du béton et sa durabilité* : la directive européenne 2008/98/EC indique que 70 % des déchets issus de la construction et de la démolition devront être recyclés. Pour le moment seule une partie du béton est recyclée, principalement en sous-couche routière en remplacement du granulat naturel. Le secteur routier est en pointe puisque plus de 90 % des granulats recyclés proviennent du décapage des routes et le recyclage des matériaux peut atteindre 100 %. L'enjeu pour augmenter le taux de recyclage, notamment ceux des bétons de démolition, est de définir plusieurs facteurs tels que la fraction acceptable de granulat recyclé, sa qualité qui va dépendre grandement du tri préalable et de la nature des matériaux, son conditionnement (par exemple son état de saturation) pour maîtriser la mise en œuvre et la qualité du béton. Cette thématique a été abordée au sein de l'axe à travers la thèse de Tien Dung Nguyen soutenue en 2013 [79, C12]. Cette thèse a permis de mettre en relation les caractéristiques de la zone d'interphase « granulat- pâte de ciment » à travers des analyses au microscope électronique à balayage avec les caractéristiques de porosité, d'absorption d'eau, de dureté et de rugosité de calcaires poreux considérés comme « matériaux modèles ». Nous poursuivons actuellement sur cette thématique à travers la thèse de Thang Le, portant maintenant sur des granulats à base de béton de démolition [Th4]. Cette thèse, menée en collaboration avec l'école des mines de Douai, constitue une partie de la tâche "Eau et matériaux recyclés" du projet ANR ECOREB lequel est en relation avec le projet national RECYBETON qui vise à étudier la formulation,

le comportement mécanique et la durabilité des bétons contenant des granulats recyclés. La résistance à la compression d'un béton ordinaire dépend de la qualité de la zone de liaison entre le granulat et la pâte de ciment. La qualité de cette zone de liaison dépend en grande partie de sa porosité généralement plus importante que la porosité de la matrice cimentaire. Plusieurs auteurs ont étudié en détail la microstructure de cette zone de liaison et son mécanisme de formation. Cette zone est constituée d'une pâte de ciment dont la microstructure va varier du granulat à la matrice cimentaire: la porosité et la teneur en portlandite vont augmenter dans cette zone à mesure que l'on s'approche de la surface du granulat. Ce gradient de microstructure est principalement la conséquence de l'effet de paroi exercé par les granulats de tailles importantes par rapport aux fines particules de ciment. De par cet effet de paroi, la teneur en ciment anhydre près des granulats diminue et la quantité d'eau augmente à mesure que l'on s'approche de la surface du granulat. La largeur de la zone influencée par cet effet de paroi est de l'ordre de plusieurs dizaines de microns et correspond à l'épaisseur initiale de la zone de transition. Pendant le durcissement, la porosité de cette zone va se remplir d'hydrates et donc diminuer en épaisseur. Pendant cette phase, nous pouvons également observer la formation par endroit d'un film de portlandite de quelques microns d'épaisseur à la surface du granulat. D'autres mécanismes peuvent également jouer un rôle dans la formation de la porosité de la zone de transition. Nous pouvons par exemple mentionner le micro-ressuage autour des granulats qui peut se produire pendant la mise en place et la vibration. En présence de granulats poreux avec une capacité d'absorption plus importante que les granulats standard, le mécanisme de formation de la zone de transition est influencé par le transport d'eau entre le granulat et la pâte de ciment à l'état frais. Par exemple, dans le cas des granulats légers possédant un réseau de macro pores de plusieurs centaines de microns à quelques millimètres (par exemple l'argile ou le schiste expansé), des études ont montré une zone de transition plus dense et de meilleure qualité en partant d'un granulat léger à l'état sec. Dans le cas des granulats recyclés qui présentent généralement une porosité et une absorption plus importante que les granulats standard, peu d'études ont été menées sur l'influence de la porosité et du degré de saturation de ces granulats sur la qualité de la zone de transition. Par exemple, Tien Dung Nguyen [NGU 14] a montré dans le cas de granulats calcaires poreux une différence d'une dizaine de Mpa dans la résistance à la compression à 28 jours entre un mortier à base de granulats secs et un mortier à base de granulats humides pour un même rapport eau effective sur ciment. Cette différence a été attribuée à une porosité plus importante de la zone de transition dans le cas d'un mortier à base de granulats humides. Dans le cadre d'ECOREB, le but de cette thèse est :

* d'étudier l'influence du degré de saturation des granulats recyclés sur la porosité de la zone de transition,

* d'établir pour ces granulats s'il existe une relation entre la porosité de cette zone de transition et la résistance à la compression des mortiers.

Il sera important par la suite de poursuivre cette thématique afin de valoriser notre acquis et de pouvoir étendre de manière plus générale, si cela est possible, les résultats de cette étude à l'ensemble ou une partie des granulats de bétons de démolition. Plusieurs pistes peuvent être envisagées pour poursuivre cette étude :

- Nous pouvons espérer une collaboration à travers une thèse entre nos collègues de l'université Rio Grande do sul de Porto Allegre, l'IFFSTAR de Nantes et le C2MA. A travers le projet CAPES-COFECUB Re-Maud, nous avons déjà de nombreux échanges autour du recyclage des bétons de démolition dans des bétons de structure ainsi que sur les techniques permettant d'obtenir ces bétons de démolition et la manière de les caractériser, le C2MA apportant son expertise dans la caractérisation.

- Des contacts ont été établis également avec l'université de Weimar. L'école des mines d'Alès (et également de Douai) et l'université de Weimar échangent régulièrement des étudiants du domaine du Génie Civil dans le cadre des échanges ERASMUS et dans le cadre du programme Monier, programme trinational (Allemagne/ France/ Espagne). Enfin, un programme de double diplôme a été récemment établi et il est maintenant nécessaire de le faire vivre. Nous avons pu visiter l'université durant l'été 2014, le but étant de faire émerger des projets communs de recherche dans le domaine du Génie Civil. Il ressort de ces rencontres que les propriétés des pâtes de ciment et le recyclage des bétons est un sujet d'intérêt commun avec des approches très voisines. Il serait donc envisageable de proposer rapidement des stages à Alès pour des étudiants de Weimar et inversement, et à terme, construire un projet de recherche autour des bétons de démolition. Le FIB (Finger Institut für Baustoffkunde) pourrait apporter sa grande expérience dans le tri des bétons de démolition [81] et le C2MA ses compétences dans la caractérisation.

Au niveau de l'axe, deux autres thématiques importantes sont menées. Étant moins impliquées dans ces thématiques, je n'en parlerai que brièvement mais leur mention est importante pour avoir une vue générale de l'axe.

- développement d'un banc instrumenté pour le suivi du retrait plastique dans le béton.

Ce banc de mesure est actuellement utilisé également dans le cadre du projet ECOREB à travers la thèse de Jean-Claude Souche, actuel responsable du département d'enseignement Génie Civil (directeur de thèse : Éric Garcia- Diaz, encadrement de proximité : Marie Salgues). Cette thèse consiste à suivre l'influence des degrés de saturation d'un gravillon recyclé sur le retrait plastique du béton recyclé. Le retrait plastique a lieu pendant la phase plastique et la prise du béton. Il est défini comme la contraction du béton exposé à la dessiccation. Il se développe lorsque la quantité d'eau évaporée à la surface est supérieure à la quantité d'eau de ressuage alors que le béton est encore dans un état plastique. La diminution de volume due au retrait plastique peut conduire à une fissuration, d'autant plus probable qu'en fin de prise, le béton n'a pas encore développé une résistance à la traction élevée. Ce banc instrumenté pour le suivi du retrait plastique reste assez rare en France et l'intérêt pour ce banc rencontré lors des diverses visites du laboratoire par des extérieurs industriels et académiques nous incitent à renforcer cette thématique pour d'autres formulations ; nous pouvons penser par exemple à des bétons contenant des fibres de renforcement. Le suivi de cette thématique pourra se faire par un enseignant chercheur assisté par un ingénieur de recherche (Jean-Claude Souche et Christian Buisson).

- modélisation numérique d'un mortier

Cette thématique est actuellement suivie par deux enseignants chercheurs (Étienne Malachanne et depuis peu Marie Salgues qui a rejoint l'équipe en 2014). La thèse de Rita Sassine [82] (directeur de thèse : Éric Garcia-Diaz, encadrant de proximité : Étienne Malachanne) a montré tout l'intérêt de pouvoir utiliser un modèle numérique permettant de quantifier la compatibilité élastique entre, dans le cadre de la thèse, un granulats léger (peu rigide) et un mortier (très rigide). Il a permis d'identifier les bandes de compression pures dans le mortier comme le maillon faible qui pourrait être responsable de la rupture en compression. Cette thématique se développe en étroite collaboration avec le laboratoire de mécanique et génie civil (LMGC) de l'université de Montpellier II où le modèle numérique est développé. Une thèse commune EMA- Université de Montpellier devrait débuter dès 2015 où il s'agira d'incorporer dans ce modèle les interphases de transition.

Enfin une dernière thématique dans laquelle je me suis impliqué à travers un encadrement de stage de recherche et développement et ma participation à l'atelier de réflexion prospective MERMED concerne le développement des Éco-Bétons en milieu marin, milieu particulièrement important pour la région Languedoc-Roussillon.

- Éco-conception des objets/infrastructures en prenant en compte l'impact sur le milieu marin

Chaque fois qu'une structure en béton est immergée elle devrait être conçue pour répondre à la fois à sa mission première au sens d'ouvrage du Génie-Civil mais aussi, en jouant sur la forme et sur la nature des matériaux, pour contribuer au développement de la biodiversité en intégrant une fonction biologique à l'ouvrage. Le développement des Éco-Bétons s'intègre bien dans cette démarche ; par exemple la substitution des sables et gravillons issus de l'exploitation de roche par des produits issus du recyclage peut se traduire dans un certain nombre de cas par un caractère bio-actif plus important pour ces matériaux : sable issus du recyclage de déchets conchyliques, utilisation de fibres végétales, recyclage de matériaux issus du dragage, déchets et sous-produits industriels relativement riches en matière organique.

Le pôle MSGC a été amené ces dernières années à développer dans le contexte régional, des actions associant Éco-Béton et Biodiversité. Il a collaboré au sein d'un projet porté conjointement par Sylvain Pioch (Maitre de Conférence à Montpellier 3 / UMR CEFE) et la société EGIS et concernant le développement d'Éco-Récifs incorporant des bétons à base de déchets conchyliques. Il a notamment développé dans ce projet en collaboration avec la société BEC un sable à béton à partir de déchets de coquilles d'huitres ainsi qu'une formule de béton intégrant ce sable. Cette thématique devrait se développer par le futur, le laboratoire vient d'intégrer le pôle Mer-Méditerranée (Thème Environnement et Génie du Littoral, Programme Aménagement et Génie Ecologique) et participe activement à différentes actions autour de ce thème : présence au parlement de la Mer, contribution à l'atelier de réflexion prospective ARP MERMED mer Méditerranée. Dans le but de développer cette thématique, une demande de financement dans le cadre du CPER (porteur de projet : Éric Garcia Diaz) a été effectuée afin de renouveler et d'acquérir de nouveaux matériels permettant de simuler et de caractériser les impacts des principaux mécanismes physico-chimiques mis en œuvre lors du vieillissement d'Eco-bétons en milieux aqueux: capillarité, carbonatation et lessivage. Ainsi dans le cadre de collaborations avec les partenaires régionaux, il serait alors possible de faire vieillir ses Éco-bétons en conditions contrôlées et d'apprécier l'impact de ce vieillissement sur la biocolonisation en surface et en profondeur du béton de peau de structures immergées ou semi-immersées. Une première étude sur la colonisation de parements de béton en milieu marin a été réalisée dans le cadre d'une mission recherche et développement menée par des étudiants de l'EMA (resp. : G. Le Saout, J.C. Souche, L. Clerc). Différentes formulations ont été immergées à la station expérimentale d'aquaculture de

l'Ifremer à Palavas-les-Flots (Figure 43). La vitesse et la distribution de la colonisation a été suivie par prises régulières de photographie de la surface des éprouvettes. Un traitement d'image a été développé afin de pouvoir quantifier ces évolutions en fonction du temps, de la formulation du béton, de son état de surface et des conditions extérieures. Il n'est évidemment pas question dans cette thématique que les personnes deviennent des spécialistes de la biocolonisation, notre domaine de compétence reste la formulation de béton. Seule une approche pluridisciplinaire associant : biologie-microbiologie- physico-chimie des matériaux de construction permet d'aborder avec efficacité cette problématique de biocolonisation et son impact sur la biodiversité et nous avons tissé des liens avec un certain nombre de laboratoires régionaux dans les domaines de l'écologie et de la microbiologie tels que le Centre d'Écologie Fonctionnelle Évolutive (UMR 5175, S. Pioch, O. Bonato).



Figure 43: Colonisation d'éprouvette de béton en milieu marin (à gauche 21 jours d'immersion, à droite 42 jours).

6.2. Les matériaux cimentaires

La problématique générale de l'axe 1 porte sur l'étude de la dispersion et de la stabilité de suspensions minérales, essentiellement en milieu aqueux. Cette thématique est relativement ancienne au sein du laboratoire mais l'application de la méthodologie, à savoir l'étude de l'interaction entre particules ou agglomérats de particules au sein d'une suspension, est relativement récente vis-à-vis des matériaux cimentaires. C'est par exemple ce qui a pu être réalisé, en collaboration avec la société Chryso et l'équipe Ingénierie et Architecture Macromoléculaire (IAM) de l'UMR Institut Charles Gerhardt à Montpellier, dans le cadre de la thèse de Caroline Autier sur l'étude de l'adjuvantation de pâtes cimentaires. Une étude du comportement à la sédimentation de ces systèmes fortement ioniques, réactifs et agglomérants, a permis de déterminer l'efficacité de différents superplastifiants sur la dispersion, par la mise en évidence en fonction du dosage, de plages de stabilité, conduisant à

une meilleure compréhension des interactions particules/adjuvant, et donc à un choix optimisé des formulations [77, 78]. L'un des principaux objectifs du pôle MSGC dans les années à venir, est le rapprochement des compétences de ses deux axes à travers la réalisation de projet commun. Ce thème de recherche se poursuit actuellement par un projet international porté par la société Borregaard (Norvège) regroupant les universités de Sheffield, Trondheim (NTU), Chalmers, Melbourne et le SINTEF pour lequel les systèmes étudiés sont des formulations à base de lignosulfonates et de différents ajouts minéraux comme les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux, les fumées de silice... Dans le cadre de ce projet, nous accueillerons les deux étudiants (un post doc et une thésarde) durant l'année 2015 (N. Azéma, G. Le Saout). Des projets en perspective avec la société Chryso (dépôt d'un ANR NACEM- Novel Activators of CEmentitious Materials malheureusement rejeté, et demande d'une thèse Cifre pour 2015) permettront également d'étendre ces approches aux géopolymères, et répondre à des enjeux comme : l'identification de paramètres physicochimiques ou granulaires contrôlant le comportement rhéologique et la stabilité physicochimique de pâtes cimentaires, l'efficacité de molécules tensio-actives habituellement utilisées pour stabiliser les pâtes de ciments Portland vis-à-vis d'autres poudres minérales de substitution, ou encore la sélection de molécules issues du milieu naturel pouvant efficacement être utilisées. Nous pourrons ainsi suivre le matériau ciment dès le début de l'hydratation.

Enfin, je souhaiterais développer un dernier thème en collaboration avec le pôle MPA concernant les ciments de phosphates. Ceux-ci ont commencé à être étudiés dans le pôle MPA dans le cadre d'une collaboration avec la société Sulitec pour le développement de ciment composite pour des applications de protection feu. Il conviendrait donc de s'intéresser à la formulation de ciments à base de phosphates et leur caractérisation ainsi qu'aux interactions fibres- matrice cimentaires, notamment dans le cadre de l'application, leurs comportements vis-à-vis de la température. Cette thématique souffre pour le moment d'un manque de moyens humains mais nous avons engagé une collaboration avec le centre de recherche DIOPMA de l'université de Barcelone sur cette thématique et nous aurons la visite pour une durée de 6 mois à un an d'un post doctorat de ce centre à travers soit un financement école (poste de maitre-assistant invité) soit par un financement européen (programme tecniospring).

7. Références

- [1] données de CEMBUREAU <http://www.cembureau.eu/about-cement/key-facts-figures>.
- [2] données de World Business Council for Sustainable development, Roadmap timeline of carbon emission reduction, <http://wbcscement.org/index.php/key-issues/climate-protection/technology-roadmap>.
- [3] E. Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1489- 1498.
- [4] J. W. Phair, Green chemistry for sustainable cement production and use, *Green Chemistry*, 8 (2006) 763–780.
- [5] I. Pane, W. Hansen, Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1155- 1164.
- [6] L. Zhang, M. Su, Y. Wang, Development and use of sulfo- and ferroaluminate cements in China, *Adv. Cem. Res.* 11 (1999) 15.
- [7] B. Lothenbach, Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems, *Materials and Structures*, 43 (2010) 1413-1433.
- [8] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd edition, Thomas Telford, 1997.
- [9] D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, User’s Guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, U.S. Geol. Surv. Water Resour. Inv. Rep., (1999) pp. 312.
- [10] C.A.J. Appelo, D. Postma, *Geochemistry, groundwater and pollution*, second edition, CRC Press, 2005.
- [11] J. van der Lee, L. de Windt, CHESST Tutorial and Cookbook, Technical Report LHM/RD/99/05, École des Mines de Paris, 1999.
- [12] T. Matschei, *Thermodynamics of Cement Hydration*, thèse de l’Université d’Aberdeen, 2007.
- [13] D. Kulik, GEMS-PSI 3, 2011, available for version 3 at <http://gems.web.psi.ch/>, PSI-Villigen, Switzerland.
- [14] D. Kulik, U. Berner, E. Curti, Modelling geochemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI Code, in: B. Smith, B. Gschwend (Eds.), Paul Scherrer Institut Scientific Report 2003, Volume IV: Nuclear Energy and Safety, 2004, pp. 109-122.
- [15] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, F.J. Pearson, T. Thoenen, Nagra/ PSI Chemical thermodynamic data base 01/01, Universal Publishers, Parkland, Florida USA, 2002.

- [16] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, *Cem. Concr. Res.*, 37 (2007) 1379-1410.
- [17] B. Lothenbach, T. Matschei, G. Möschner, F.P. Glasser, Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, 38 (2008) 1-18.
- [18] W.B. White, S.M. Johnson, G.B. Dantzig, Chemical Equilibrium in Complex Mixtures, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 751-755.
- [19] R.A. Robie, B.S. Hemingway, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures, U.S. Geological Survey Bulletin 2131 (1995).
- [20] P.D. Glynn, E. Reardon, Solid-solution aqueous-solution equilibria: thermodynamic theory and representation, *Am. J. Sci.*, 290 (1990) 164-201.
- [21] M. François, G. Renaudin, O. Evrard, A cementitious compound with composition $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$, *Acta Cryst. C*, 54 (1998) 1214-1217.
- [22] G. Renaudin, M. François, O. Evrard, Order and disorder in the lamellar hydrated tetracalcium monocarboaluminate compound, *Cem. Concr. Res.*, 29 (1999) 63-69.
- [23] H.A. van der Sloot, Comparison of the characteristic leaching behavior of cements using standard (EN 196-1) cement mortar and an assessment of their long-term environmental behavior in construction products during service life and recycling, *Cem. Concr. Res.*, 30 (2000) 1079- 1096.
- [24] R. Allmann, Refinement of the hybrid layer structure $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ \cdot [1/2 \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, (1977) 136- 144.
- [25] R. Ségni, Caractérisation structurale, propriétés d'échanges et stabilité de matériaux de type hydrocalumite $[\text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6]^+ [\text{X}^{n/n*} \cdot x\text{H}_2\text{O}]^-$ avec $\text{M}=\text{Al}$, Fe et Sc et $\text{X}=\text{SO}_4$, CrO_4 , V_2O_7 et SiO_3 ., PhD Thesis, in *Physique des Matériaux*. Université Blaise Pascal: Clermont-Ferrand, France, 2005.
- [26] J.-P. Rapin, Synthèse et étude cristallographique de quelques aluminates et ferrites calciques hydrates de formule $[\text{Ca}_2\text{M}(\text{OH})_6]^+ [\text{X}, n\text{H}_2\text{O}]^-$ avec $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , ClO_4 , $1/2\text{CrO}_4$, $1/2\text{SO}_4$ et $\text{M}=\text{Al}$, Fe , PhD Thesis, in *Faculté de Sciences*. Université Henri Poincaré: Nancy, France, 2001.

- [27] R. Segni, L. Vieille, F. Leroux, C. Taviot-Guého, Hydrocalumite-type materials: 1. Interest in hazardous waste immobilization, *J. Phys. Chem. Sol.*, 67 (2006) 1037-1042.
- [28] G. Renaudin, M. Francois, The lamellar double-hydroxide (LDH) compound with composition $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr. C* 55 (1999) 835–838.
- [29] A. Meshba, M. François, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon, Y. Filinchuk, F. Leroux, J. Ravaux, G. Renaudin, Crystal structures of Kuzel's salt $3\text{CaO}\ \text{Al}_2\text{O}_3\ 1/2\text{CaSO}_4\ 1/2\text{CaCl}_2\ 11\text{H}_2\text{O}$ determined by synchrotron powder diffraction, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 504–509.
- [30] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, The AFm phase in Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, 37 (2007) 118-130.
- [31] R.B. Perkins, C.D. Palmer, Solubility of chromate hydrocalumite ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCrO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$) 5-75°C, *Cem. Concr. Res.*, 31 (2001) 983–992.
- [32] M. Zhang, Incorporation of oxyanionic B, Cr, Mo and Se into hydrocalumite and ettringite: application to cementitious systems, Ph.D. Dissertation, in Earth Science. University of Waterloo Ontario, Canada, 2000.
- [33] O. Redlich, A.T. Kister, Algebraic representation of the thermodynamic properties and the classification of solutions, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.
- [34] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen chemie*, de Gruyter, Berlin, 1995.
- [35] M. Ecker, H.J. Pöllmann, Synthesis and characterization of CO_3^- containing Ca-Al-Fe hydrates, in H. Justnes (Ed.), *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, paper 2iii032, Gothenburg, Sweden, 1997.
- [36] European standard EN 196-2: 2006:04, *Methods of testing cement, Part 2: chemical analysis of cement*, European Committee for Standardization, Brussels, Belgium, 2006.
- [37] S. Poulsen, *Methodologies for Measuring the Degree of Reaction in Portland Cement Blends with Supplementary Cementitious Materials by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR Spectroscopy*, thèse de l'Université d'Aarhus, 2009.
- [38] R.H. Bogue, Calculation of the compounds in Portland cement, *Ind. Eng. Chem.*, 1 (1929) 192-197.
- [39] P. Stutzman, A. Heckert, A. Tebbe, S. Leigh, Uncertainty in Bogue-Calculated Phase Composition of Hydraulic Cements, soumise à *Cem. Concr. Res.*
- [40] H.F.W. Taylor, Modification of the Bogue calculation, *Adv. Cem. Res.*, 2 (1989) 73-77.

- [41] A. Gruskovnjak, P. Kruspan, D. Fischer, Round Robin Test on XRD, XRF and fineness in HOLCIM Europe, Report CMS-MT 12/15185/E, 2012.
- [42] A. Delesse, Procédé mécanique pour déterminer la composition des roches, *Annales des Mines*, 13 (1848) 379-388.
- [43] M. Enders, M. Berger, Quantitative XRD (Rietveld- method) in cement plants: quality control of clinker production, *ZKG International*, 5 (2007) 50- 59.
- [44] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65- 71.
- [45] P. Stutzman, S. Leigh, Phase analysis of hydraulic cements by X-ray powder diffraction: precision, bias, and qualification, *J. ASTM Int.*, 4 (2007) 1-11.
- [46] L. León-Reina, A.G. de la Torre, J.M. Porras-Vásquez, M. Cruz, L.M. Ordonez, X. Alcobé, F. Gispert- Guirado, A. Larrañaga-Varga, M. Paul, T. Fuellmann, R. Schmidt, M.A.G. Aranda, Round robin on Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements, *J. Appl. Cryst.*, 42 (2009) 1-11.
- [47] M.-N. de Noirfontaine, M. Courtial, F. Dunstetter, G. Gasecki, M. Signes-Frehel, Tricalcium silicate Ca_3SiO_5 superstructure analysis : a route towards the structure of the M1 polymorph, *Z. Kristallogr.*, 227 (2012) 102-112.
- [48] D.L. Bish, R.C. Reynolds Jr., Sample preparation for X-ray diffraction, in: D.L. Bish, J.E. Post (Eds.), *Modern Powder Diffraction, Reviews in Mineralogy 20*, Mineralogical Society of America, 1989, pp. 73-99.
- [49] S.L. Poulsen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, Incorporation of phosphorus guest ions in the calcium silicate phases of Portland cement from ^{31}P MAS NMR spectroscopy, *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 5522-5529.
- [50] J. Skibsted, H.J. Jakobsen, Characterization of the Calcium Silicate and Aluminate Phases in Anhydrous and Hydrated Portland Cements, In: P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Soozani (Eds.), *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, Springer, Berlin, 1998, pp. 3- 45.
- [51] P. Stutzman, S. Leigh, Phase analysis of hydraulic cements by X-ray powder diffraction: precision, bias, and qualification, *J. ASTM Int.*, 4 (2007) 1-11.
- [52] H. Lutz, R. Bayer, Dry Mortars, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 11 (2010) 541-579.
- [53] D. Hogg, Self-leveling flooring compounds in fast track flooring, *Concrete*, September 2000.

- [54] B. H. O'Connor, M.D. Raven, Application of the Rietveld refinement procedure in assaying powdered mixtures, *Powder Diffraction*, 3 (1988) 2-6.
- [55] J. Neubauer, S. Dittrich, F. Goetz-Neunhoeffler, D. Jansen, Quantitative analysis of OPC, fly ash and mixtures, *Monographs of the Tagung Bauchemie 2010*, Dortmund.
- [56] R.T. Chancey, P. Stutzman, M.C.G. Juenger, D.W. Fowler, Comprehensive phase characterization of crystalline and amorphous phases of a class F fly ash, *Cem. Concr. Res.*, 40 (2010) 146-156.
- [57] F. Charlot, A. Crisci, L. Maniguet, F. Robaut, F. Roussel-Dherbey, Le point sur la microanalyse X, *Spectra Analyse*, 256 (2007) 22-43.
- [58] J. Zhang, G.W. Scherer, Comparison of methods for arresting hydration of cement, *Cem. Concr. Res.*, 41 (2011) 1024-1036.
- [59] L. J. Parrott, D. Killoh, Precipitation of cement hydration, *Br. Ceram. Proc.*, 35 (1984) 41-53.
- [60] P. Juilland, E. Gallucci, R. Flatt, K. Scrivener, Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration, *Cem. Concr. Res.*, 40 (2010) 831-844.
- [61] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, F. Frizon, C. Cau-dit-Coumes, Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples- Part I: Long range order investigated by Rietveld analysis, *J. Solid State Chem.*, 182 (2009) 3312-3319.
- [62] T. Runcevski, R.E. Dinnebier, O.V. Magdysyuk, H. Pöllmann, Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data, *Acta Cryst. B*, 68 (2012) 493-500.
- [63] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, 1987.
- [64] *Solid-state NMR spectroscopy. Principles and applications*, M.J. Duer (Ed.), Blackwell Science, 2002.
- [65] F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, Refined ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis, *Powder Diffraction*, 21 (2006) 4-11.
- [66] G. Czjzek, J. Fink, F. Gotz, H. Schmidt, J.M.D. Coey, J.-P. Rebouillat, A. Liénard, Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids, *Phys. Rev. B*, 23 (1981) 2513-2530.
- [67] J.-B. D'Espinoise de Lacaillerie, C. Fretigny, D. Massiot, MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model. *J. Magn. Res.*, 192 (2008) 244-251.

- [68] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-P. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. Hoatson, Modelling one- and two- dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.*, 40 (2002) 70-76.
- [69] I.G. Richardson, A.R. Brough, G.W. Groves and C.M. Dobson, The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase, *Cem. Concr. Res.*, 24 (1994) 813- 829.
- [70] P. Faucon, A. Delagrave, J.C. Petit, C. Richet, J.M. Marchand, H. Zanni, Aluminium incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 7796- 7802.
- [71] B. Lothenbach, F. Winnefeld, Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, 36 (2006) 209- 226.
- [72] S.-Y. Hong, F.P. Glasser, Alkali binding in cement pastes, Part I. The C-S-H phase, *Cem. Concr. Res.*, 29 (1999) 1893- 1903.
- [73] J.P. Bayoux, A. Bonin, S. Marcdargent, M. Verschaeve, Study of the hydration properties of aluminous cement and calcium sulphate mixes, *Proceedings of the International Symposium on Calcium Aluminate Cement*, London, July 1990. E. & F.N. Spon, London, 1990.
- [74] S. Berger, H. Fryda, D. Niepmann, D. Turlakis, F. Bordet, Impact of calcium sulfate type on hydration and properties of ettringite systems, *Proceedings of the International Conference on Calcium Aluminates*, Avignon, May 2014, Eds. C.H. Fentiman, R.J. Mangabhai, K.L. Scrivener, HIS BRE Press 2014, pp. 197-209.
May 18- 21, 2014, Avignon, France.
- [75] H. Pöllmann, Mineralogy and crystal chemistry of calcium aluminate cement. *Proceedings of the International Conference on Calcium Aluminate Cement*, Edinburgh, July 2001. IOM Communications Ltd, London, 2001.
- [76] F. Winnefeld, S. Barlag, Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elinite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101 (2010) 949-957.
- [77] C. Autier, N. Azéma, J.-M. Taulemesse, L. Clerc, Determination of dispersion indices – correlation with rheological behavior of cement pastes, *Powder Technology*, 249 (2013) 282-289.
- [78] C. Autier, N. Azéma, P. Boustingorry, Using settling behaviour to study mesostructural organization of cement pastes and superplasticizer efficiency, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 450 (2014) 36–45.

- [79] Tien Dung Nguyen, Étude de la zone d'interphase « granulats calcaires poreux-pâte de ciment » : influence des propriétés physico-mécaniques des granulats ; conséquences sur les propriétés mécaniques du mortier, thèse de l'École Nationale Supérieure des mines de Saint-Étienne, 2013.
- [80] F. Grondin, M. Matallah, How to consider the Interfacial Transition Zones in the finite element modelling of concrete ?, *Cem. Concr. Res.*, 58 (2014) 67- 75.
- [81]. E. Linß, A. Mueller, High-performance sonic impulses - An alternative method for processing of concrete, *Int. J. Mineral Processing*, 74 (2004) S199-208.
- [82] R. Sassine, Un modèle numérique permettant de simuler le comportement élastique des bétons légers avec prise en compte de leur mésostructure, Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier II, Ecole Doctorale I2S Mécanique du Génie Civil, soutenance le 20 février 2014.

Annexe: 5 publications représentatives de mes travaux de recherche

G. Le Saout, B. Lothenbach, A. Hori, T. Higuchi, F. Winnefeld,
Hydration of Portland cement with additions of reactive calcium aluminates,
Cement and Concrete Research, 43 (2013) 81-94.

G. Le Saout, V. Kocaba, K.L. Scrivener,
Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement,
Cement and Concrete Research, 41 (2011) 133-148.

G. Le Saout, M. Ben Haha, B. Lothenbach, F. Winnefeld,
Hydration degree of alkali-activated slags: a ^{29}Si NMR study
Journal of the American Ceramic Society, 94 (2011) 4541-4547.

B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener,
Influence of limestone on the hydration of Portland cements,
Cement and Concrete Research, 38 (2008) 848-860.

G. Le Saout, E. Lécolier, A. Rivereau, H. Zanni,
Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures,
Part II: Low Permeability Class G oilwell cement,
Cement and Concrete Research, 36 (2006) 428-433.