



**UNIVERSITE DE BOURGOGNE**  
UFR Sciences et Techniques  
Ecole doctorale Carnot

THÈSE

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

par

Jérémy HAAS

le 22/11/2012

# **Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système $\text{CaO-SiO}_2\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{)-H}_2\text{O}$**

Directeur de thèse

André NONAT

Co-directrice de thèse

Isabelle POCHARD

Jury

BELLAT Jean-Pierre	Professeur (Université de Bourgogne)	Président
LOTHENBACH Barbara	Senior Scientist (EMPA, Dübendorf, Suisse)	Rapporteur
DAMIDOT Denis	Professeur (Ecole des Mines de Douai)	Rapporteur
CHOMAT Laure	Docteur (CEA Saclay)	Examinatrice
NONAT André	Directeur de Recherche (CNRS)	Directeur de thèse
POCHARD Isabelle	Maître de Conférence (Université de Bourgogne)	Co-directrice de thèse

*A ma famille,*

*A Amandine,*

## *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico Chimie des Milieux Cimentaires et Colloïdaux (UMR 6303) à l'Université de Bourgogne, dans le cadre d'un cofinancement entre la Région Bourgogne et le CNRS.

En premier lieu je tenais à adresser ma profonde reconnaissance à André Nonat, Directeur de Recherche au CNRS, qui a dirigé ce travail. Ses qualités humaines remarquables et ses compétences scientifiques exceptionnelles resteront pour moi un modèle. C'est pour cette raison que je peux affirmer sans réserve, qu'André aura été mon mentor lors de ces trois années de recherche.

Ma reconnaissance va également à Isabelle Pochard, Maître de Conférence à l'Université de Bourgogne qui a co-dirigé ce travail. Son implication dans mon travail a été précieuse. J'ajouterais que son soutien et sa disponibilité n'ont jamais fait défaut même lorsque la distance nous a séparés.

Je remercie Jean-Pierre Bellat, Professeur à l'Université de Bourgogne, d'avoir accepté la présidence du jury et de m'avoir régulièrement prêté le matériel dont j'avais besoin.

Je tenais à remercier spécialement Barbara Lothenbach, Docteur à l'EMPA, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, mais aussi et surtout pour les échanges constructifs que nous avons eus lors de ces trois années.

Je remercie également Denis Damidot, Professeur à l'École des Mines de Douai, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie Laure Chomat, Docteur au CEA de Saclay, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance va également à Danièle Perrey, qui a apporté, par sa bonne humeur et ses compétences scientifiques et techniques, une part essentielle à ce travail.

Je souhaite remercier l'équipe PCMC2, notamment Sylvie Pourchet, Christophe Labbez, et Sandrine Gauffinet, pour leur bonne humeur et leurs encouragements.

Ma reconnaissance va également à Agnès Birot pour sa sympathie et son dévouement qui ont considérablement facilité ce travail.

Je remercie également les membres de l'équipe SIOM, avec qui nous partageons notre rez-de-chaussée, pour les bons moments passés ensemble.

Je tiens à adresser une pensée particulière à : Semra Gunay, Fouzia Dhaini, Farid Begarin, Florent Dalas, Gilles Plusquellec, Franck Torrent et Ha Bach sans qui ces trois ans n'auraient pas eu la même saveur.

Mes pensées vont également aux différents stagiaires que j'ai eu le plaisir de côtoyer et qui ont participé à la bonne ambiance du bureau. A ce titre, une mention spéciale va naturellement à Walid Chebbi.

Je tenais à remercier Thibault Charpentier, Docteur au CEA de Saclay, pour son savoir faire et son appui technique pour les analyses par RMN du silicium.

Je remercie également Rémi Chassagnon, qui m'a transmis ses connaissances et m'a appris à manipuler un microscope électronique en transmission.

Je souhaite également remercier les personnes que j'ai eu le plaisir de rencontrer lors de ces trois années « intenses », notamment les joueurs de tarots : Claire, Fabienne, Antoine, Anh Quang, Maxime, Pauline, Camille...

Mes pensées vont également à l'ensemble de ma famille qui m'a soutenu tout au long de ce travail : Frédéric, Corinne, Chloé, Lucas, Philippe, Josiane, Hélène, Sybille, Christian, Régine, Joseph, Maïté, Noémie, Marielle, Elise, Christophe.

Enfin, je voudrais remercier tout particulièrement, Amandine, celle qui partage ma vie, et qui a participé au bon déroulement de ce travail, en m'écoutant inlassablement et me prodiguant de précieux conseils.

# Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I. Le ciment : un liant hydraulique .....	4
A. Le ciment Portland .....	5
1. Les additions pour bétons.....	6
a. Le laitier.....	6
b. Les pouzzolanes et les cendres volantes .....	7
2. L'hydratation d'un ciment.....	7
a. Hydratation d'un ciment Portland ordinaire.....	7
3. Influence des SCM sur l'hydratation .....	8
B. Les hydrosilicates de calcium.....	9
1. La phase solide .....	10
a. La stoechiométrie des C-S-H.....	10
b. Etablissement d'un ordre local .....	11
c. Modèle cristallographique des C-S-H .....	12
d. Structure des C-S-H .....	13
e. Incorporation d'aluminium dans la structure des C-S-H.....	16
f. Modèles de structure .....	17
g. Comparaison des modèles de structure .....	20
2. Surface des C-S-H.....	22
a. Surface développée par les feuillets .....	22
b. Réactivité des surfaces .....	22
c. Modélisation de la surface .....	24
3. Aspect textural des C-S-H.....	25
a. Le gel de C-S-H.....	25
4. La phase liquide - La solution d'équilibre .....	27
a. Expression de la solubilité.....	27
b. Solubilité des C-S-H.....	28
(i) Solubilité dans l'eau pure .....	28
(ii) Influence des électrolytes sur la solubilité .....	31
c. Modèles thermodynamiques.....	32
d. Comparaison des modèles thermodynamiques .....	36
5. Preuves expérimentales de transitions de phases .....	38
a. Preuves thermodynamiques.....	38
b. Preuves cristallographiques et spectroscopiques.....	39
C. Conclusion.....	41
Chapitre II. Méthodologie – méthodes expérimentales – synthèses .....	43
A. Mélange des réactifs (solide ou liquide) – maturation et homogénéisation à température constante.....	44
1. Choix des réactifs .....	44
2. Mode opératoire des synthèses.....	46
a. Silice en solution de chaux .....	46
b. Les C-S-H avec une solution d'hydratation sous saturée par rapport à la solubilité de la Portlandite .....	46
c. Synthèse de C-S-H en présence d'électrolytes.....	47
d. Les C-S-H avec une solution d'hydratation sursaturée par rapport à la Portlandite .....	47
(i) Problématique.....	47
(ii) Par ajout progressif de C <sub>3</sub> S.....	47

(iii) Par diffusion d'une solution riche en ions calcium .....	48
(iv) Avec des germes de C-S-H stabilisés par un polymère.....	51
e. Les C-A-S-H.....	52
f. La katoïte .....	54
3. Bilan sur les différentes voies de synthèse explorées pour les C-S-H sursaturés par rapport à la Portlandite .....	55
a. La méthode par ajout progressif de C <sub>3</sub> S .....	55
b. Méthode par membrane dialyse .....	55
c. Méthode par ensemencement .....	56
B. Séparation des phases solide et liquide après obtention supposée de l'équilibre .....	57
C. Analyse complète de la solution d'équilibre par ICP-OES et pHmétrie .....	57
D. Mesure du potentiel Zêta des hydrates par électrophorèse acoustique.....	58
E. Identification des phases solides cristallisées en présence par diffraction des rayons X. ....	60
F. Vérification de l'homogénéité des échantillons par MET .....	60
G. Vérification de la stoechiométrie des hydrates par fusion alcaline .....	61
H. Confirmation des assemblages de phases obtenus et des concentrations à l'équilibre avec les données thermodynamiques disponibles par simulation .....	62
1. Méthodologie des calculs thermodynamiques .....	62
Chapitre III. Etude du système modèle CaO-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	64
A. Solubilité de la silice dans des solutions d'hydroxyde de calcium .....	66
1. Résultats expérimentaux .....	67
2. Modélisation de la solubilité de la silice .....	71
3. Résultats .....	75
4. Conclusion.....	76
B. Les C-S-H.....	76
1. Synthèses et caractérisation.....	76
a. Le C-S-H en solution sous saturée par rapport à la Portlandite .....	76
(i) Données physico-chimiques .....	76
(ii) Morphologies du C-S-H avec une solution d'hydratation sous saturée par rapport à la Portlandite .....	85
(iii) Cristallinité des particules .....	88
(iv) Données spectroscopiques.....	90
b. Le C-S-H préparé dans une solution d'hydratation sursaturée par rapport à la Portlandite .....	92
(i) Données physico-chimiques .....	92
2. Modélisation.....	93
a. Modélisation de la courbe de solubilité.....	93
b. Modélisation de la solubilité, de la structure et de la stoechiométrie des C-S-H... ..	99
(i) Les équilibres de solubilité des C-S-H .....	100
(ii) Définition de la surface des C-S-H.....	102
(iii) Les équilibres de pontage des blocs élémentaires de C-S-H par des orthosilicates.....	104
(iv) L'équilibre de déprotonation des silanols.....	104
(v) L'équilibre de complexation du calcium avec les silanols .....	105
(vi) Distinction entre les types de site silanols .....	105
(vii) Distinction entre la surface externe et l'interfeuillelet .....	106
(viii) Relations d'indépendance des équations du système .....	107
(ix) Détermination des constantes d'équilibre .....	107
3. Résultats des simulations .....	109
4. Comparaison avec le modèle de la silice .....	114

5. Conclusion.....	115
C. Le C-S-H de faible C/S en présence d'alcalins .....	115
1. Résultats expérimentaux .....	116
2. Simulation .....	118
3. Conclusion.....	119
Chapitre IV. Etude du système modèle CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O .....	120
A. Les C-A-S-H.....	122
1. Résultats expérimentaux .....	122
a. Analyse de la solution d'équilibre .....	122
(i) C-A-S-H équilibrés dans une solution filtrée de C <sub>3</sub> A .....	122
(ii) Synthèses de C-A-S-H à partir d'un mélange de chaux, silice et d'aluminate monocalcique (CA) .....	124
(iii) Synthèses à partir de C-S-H(0.66) et de Katoite .....	129
2. Analyses des solides.....	130
3. Bilan des différents protocoles .....	131
4. Modélisation.....	135
a. Produit de solubilité des C-A-S-H.....	136
b. Solubilité .....	140
c. Surface des C-A-S-H.....	140
d. Equilibres de surface du C-A-S-H .....	140
(i) Polymérisation de deux blocs élémentaires.....	140
(ii) Adsorption d'ions calcium en compensation de charge .....	141
(iii) Adsorption d'ions aluminium en compensation de charge .....	141
(iv) Ionisation et adsorption de calcium sur les sites silanols aux interfaces .....	142
5. Détermination des constantes d'équilibre .....	142
6. Résultat des simulations .....	143
7. Application du modèle .....	148
a. Système fictif.....	148
b. Système réel .....	152
8. Conclusion.....	155
Conclusion générale .....	156
Références .....	159
Annexes.....	165

# Liste des tableaux

Tableau 1. Données cristallographiques de la Tobermorite 11- Å[29] .....	13
Tableau 2. Paramètres du modèle idéal de solution solide CSH3T, normalisé pour 3 sites tétraédriques [89].....	35
Tableau 3. Réactifs en mmol dans 250 mL de solution avec un L/S d'environ 100 (série 1) .	67
Tableau 4. Réactifs en mmol dans 100 mL de solution avec un L/S d'environ 100 (série 2) .	68
Tableau 5. Réactifs en mmol dans 100 mL de solution – données communiquées par Ha Bach .....	68
Tableau 6. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – * Ces valeurs correspondent clairement à des défauts de mesure et ne sont donc pas représentés sur les graphiques. Le pH a été calculé en respectant l'électroneutralité de la solution d'équilibre ; les erreurs de mesures sont ainsi mises en évidence.....	69
Tableau 7. Quantités de réactifs dans 250 mL de solution.....	77
Tableau 8. Résultats des analyses des filtrats à l'équilibre – du potentiel zêta et calcul du C/S par méthode des restes – calcul du pH à partir de [CaO] et [SiO <sub>2</sub> ] en respectant l'électroneutralité .....	78
Tableau 9. Quantités de réactifs dans 250 mL de solution - Résultats des analyses des filtrats à l'équilibre –du C/S par méthode des restes .....	79
Tableau 10. Indexation des taches de diffraction et comparaison avec le cliché simulé de la tobermorite .....	90
Tableau 11. Population des différentes raies.....	91
Tableau 12. Données de synthèse du C-S-H dans des solutions sursaturées par rapport à la Portlandite .....	92
Tableau 13. Valeurs des constantes d'équilibre affinées .....	109
Tableau 14. Valeurs des constantes d'équilibre affinées .....	109
Tableau 15. Concentration initiale en alcalin pour 250mL.....	116
Tableau 16. Concentrations finales après 4 semaines d'agitation.....	116
Tableau 17. Concentrations finales après 4 semaines d'agitation.....	117
Tableau 18. Réactifs initiaux introduits dans la solution de C <sub>3</sub> A filtrée .....	123
Tableau 19. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines .....	123
Tableau 20. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 0.70.....	124
Tableau 21. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 0.95.....	125
Tableau 22. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 1.00.....	125
Tableau 23. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 1.20.....	126
Tableau 24. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 1.42.....	126
Tableau 25. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 1.52.....	126
Tableau 26. Résultats des analyses des filtrats à 1 an – C/S = 0.70.....	127
Tableau 27. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – C/S = 0.95 .....	127
Tableau 28. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – C/S = 1.00 .....	128
Tableau 29. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – C/S = 1.20 .....	128
Tableau 30. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – C/S = 1.42 .....	129
Tableau 31. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – C/S = 1.52 .....	129
Tableau 32. Réactifs initiaux introduits dans différents rapports molaires .....	130
Tableau 33. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines .....	130
Tableau 34. Calcul des indices de saturation .....	130
Tableau 35. Calcul des indices de saturation des échantillons A à H .....	131
Tableau 37. Valeurs des constantes d'équilibre affinées .....	143
Tableau 38. Mélange initial en donnée d'entrée pour 250 mL .....	148



## Liste des tableaux

---

Tableau 39. Répartition minéralogique des hydrates calculée .....	148
Tableau 40. Composition chimique de la cendre volante utilisée pour la simulation.....	149
Tableau 41. Mélanges initiaux a, b, c et d en données d'entrée pour 250 mL exprimés en moles .....	149
Tableau 42. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange a.....	150
Tableau 43. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange b – sans restriction .....	150
Tableau 44. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange b – précipitation de la stratlingite et des hydrogrenats interdites .....	150
Tableau 45. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange c – sans restriction .....	150
Tableau 46. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange c - précipitation de la stratlingite et des hydrogrenats interdites .....	151
Tableau 47. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange d – sans restriction .....	151
Tableau 48. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange d - précipitation de la stratlingite et des hydrogrenats interdites .....	151
Tableau 49. Mélange initial en donné d'entrée dans 250 mL d'après la simulation expérimentale proposée par Bach [112].....	152
Tableau 50. Répartition minéralogique des hydrates calculée pour $\text{Log } K_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 10.38$ .....	152
Tableau 51. Répartition minéralogique des hydrates calculée pour $\text{Log } K_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 10.38$ – précipitation de stratlingite interdite.....	153
Tableau 52. Répartition minéralogique des hydrates calculée pour $\text{Log } K_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 8.12$ .....	153
Tableau 53. Répartition minéralogique des hydrates calculée pour $\text{Log } K_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 9.52$ .....	154
Tableau 54. Comparaison entre la composition ionique expérimentale et simulée (les concentrations sont exprimées en $\text{mmol.L}^{-1}$ ).....	154
Tableau 55. Solution initiale .....	165
Tableau 56. Filtrats dosés à l'équilibre après 4 semaines .....	165
Tableau 57. Solution initiale .....	165
Tableau 58. Filtrats dosés à l'équilibre après 4 semaines .....	166
Tableau 59. Solution initiale .....	166
Tableau 60. Filtrats dosés à l'équilibre après 4 semaines .....	166

# Liste des figures

Figure 1. Evolution de la concentration en aluminium en solution en fonction de la concentration en calcium en solution pour des synthèses de C-A-S-H. La courbe noire correspond aux concentrations limites de calcium et d'aluminium pour lesquelles du C-A-S-H pur est obtenu [15].....	9
Figure 2. Evolution de la stœchiométrie du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution (Taylor, 1950)(Cong and Kirkpatrick, 1996)(Lecoq, 1993) extrait de Courault [25]......	10
Figure 3. Diffractogramme de C-S-H de rapport C/S : 0.83 d'après Courault [25].....	11
Figure 4. Structure de la tobermorite-11 Å, Hamid [29].....	12
Figure 5. Structure simplifiée des C-S-H en fonction du rapport C/S. Une seule chaîne silicatée de chaque feuillet est représentée. Les molécules d'eau ne sont pas représentées. ...	15
Figure 6. Structure de deux types de C-S-H identifiés par RMN <sup>29</sup> Si du solide d'après [33].	16
Figure 7. Modèle structural de type tobermorite incluant des défauts d'après Cong et Kirkpatrick – les ions présents dans l'interfeuillet ne sont pas représentés. ....	19
Figure 8. Modèle structural de Nonat et Lecoq, les sites silanols sont ionisés et compensés par des ions calcium et des groupements hydroxyles – ce modèle permet d'atteindre des C/S de 2. ....	19
Figure 9. Représentation schématique de l'empilement de feuillet pour une particule de C-S-H dont les dimensions de base sont 60x30x5 nm <sup>3</sup> [26].....	22
Figure 10. Evolution du potentiel Zeta du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre [67] .....	23
Figure 11. Modèle de Powers et Brunauer et modèle de Feldman et Sereda.....	25
Figure 12. Modèle simplifié des pores dans le gel de C-S-H.....	26
Figure 13. Représentation schématique d'une courbe de solubilité – frontière entre la zone sous saturée et la zone sursaturée .....	28
Figure 14. Diagramme d'équilibre du système CaO-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O d'après Flint and Wells (1934) .....	29
Figure 15. Courbe de solubilité du C-S-H dans le système CaO-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O à température ambiante (Grutzek) et à 25°C (Greenberg) .....	30
Figure 16. Courbe de solubilité et de pH de suspension de C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium à l'équilibre – [76].....	31
Figure 17. Schéma représentant la variation du rapport C/S des C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution d'équilibre. Les zones verticales correspondent aux points invariants entre deux phases solides en solution d'après Lecoq [92]. ....	38
Figure 18. Variation du paramètre de maille c' en fonction du rapport C/S d'après les données de [28, 58, 95, 96] .....	40
Figure 19. Analyse granulométrique exprimée avec le cumul passant en % en fonction du diamètre d'une particule supposée sphéroïdale.....	45
Figure 20. Mesures expérimentales à 25°C de la conductivité électrique en fonction de la concentration en ions calcium à partir de différentes solutions dosées d'hydroxyde de calcium .....	49
Figure 21. Schéma de principe du montage de concentration contrôlée à travers une membrane dialyse.....	49

Figure 22. Evolution de la conductivité d'une suspension de C <sub>3</sub> S hydraté dans une solution saturée par rapport à la Portlandite.....	50
Figure 23. Diffusion d'une solution de KCl à 0.1 mol/L jusqu'à l'équilibre à 25°C.....	51
Figure 24. Diagramme ternaire exprimé en fraction molaire par rapport aux réactifs initiaux, représentant les domaines explorés par les différentes méthodes : méthode de Chen en bleu – méthode CA+CaO+SiO <sub>2</sub> en rouge – méthode katoïte+C-S-H en vert. ....	54
Figure 25. Courbes de solubilité des hydrates de l'aluminate tricalcique : C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> et C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> .....	55
Figure 26. Suivi de la concentration en calcium au cours du temps afin de transformer un C-S-H(β) en C-S-H(γ).....	56
Figure 27. Représentation schématique de la surface d'une particule dans un électrolyte .....	59
Figure 28. Diagramme de diffraction des rayons X : vérification des phases présentes dues à la carbonatation ou à la précipitation de Portlandite .....	60
Figure 29. Solubilité de la silice dans une solution de chaux – Calcium adsorbé sur la silice (triangles) et concentration en silicate (losanges) exprimés en fonction du pH Les triangles rouge et les losanges bleu correspondent aux points 1 à 9 – marron et vert points 10 à 16 - orange et turquoise points a à f. ....	70
Figure 30. Potentiel Zetâ des particules de silice en fonction du pH de la solution d'équilibre - Le potentiel zetâ des particules de silice a été mesuré d'après le protocole défini dans le chapitre méthodologie. ....	71
Figure 31. Simulations de la courbe de solubilité pour décrire les points expérimentaux (losanges bleu : points expérimentaux 1 à 9) – Courbe de solubilité violette simulée avec K <sub>s</sub> = -2.6 – Courbe de solubilité verte simulée avec K <sub>s</sub> = -2.7.....	72
Figure 32. Simulations de la composition ionique des points expérimentaux (losanges bleu : points expérimentaux 1 à 9) - ronds vert points simulés sans prise en compte de la surface avec K <sub>1</sub> = -2.7 à partir des mélanges initiaux.....	74
Figure 33. Simulations de la composition ionique des points expérimentaux (losanges bleu : points expérimentaux 1 à 9)- ronds turquoise points simulés avec prise en compte de la surface et K <sub>1</sub> = -2.7, K <sub>2</sub> = -9.8 et K <sub>3</sub> = -7.5. ....	75
Figure 34. Simulations de la composition ionique des points expérimentaux (losanges bleu : points expérimentaux 1 à 9)- ronds turquoise points simulés avec prise en compte de la surface et K <sub>1</sub> = -2.7, K <sub>2</sub> = -9.8 et K <sub>3</sub> = -7.5. ....	75
Figure 35. Solubilité du C-S-H établi à partir des concentrations en chaux et silice données dans le Tableau 8 en bleu et du Tableau 9 en vert .....	80
Figure 36. Evolution du rapport C/S en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium à l'équilibre (données du Tableau 8 en bleu et du Tableau 9 en vert) .....	80
Figure 37. Evolution du potentiel zêta en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium (données tableau 8) – Les échantillons 1 à 18 ont une concentration [CaO] inférieure à 2 mmol.L <sup>-1</sup> et ont une charge apparente négative. Ces points présentent une dispersion importante. Les échantillons 19 à 30, supérieurs à 2 mmol.L <sup>-1</sup> , ont tous une charge apparente positive. ....	81
Figure 38. Courbe de solubilité de la silice en rouge et du C-S-H en bleu (respectivement à partir des points 1 à 18 du tableau 6 et du tableau 8) – tracé schématique des solubilités en gris – Les points 1 à 6 ont la même composition à l'équilibre pour des mélanges initiaux différents.....	82
Figure 39. Evolution du rapport C/S en fonction de la concentration en chaux à l'équilibre entre 0 et 2.5 mmol.L <sup>-1</sup> d'hydroxyde de calcium – les points expérimentaux 1 à 6 sont numérotés et montrent le point invariant caractéristique de la coexistence de la silice et du C-S-H. ....	82

Figure 40. Evolution du potentiel zêta en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium (données tableau 8) – Les points 1 à 6 sont tous négatifs mais présentent une charge apparente qui varie pour une composition identique. Les points 7 à 18 présentent une dispersion importante qui peut être causée par la variation non monotone de la concentration en hydroxyde de calcium.....	83
Figure 41. Décomposition des spectres <sup>29</sup> Si RMN pour un C-S-H de rapport C/S égal à 0.7 et 1.05. Les spectres sont recentrés sur -85 ppm.....	91
Figure 42. Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon n°1 de C-S-H gamma – comparaison avec le diffractogramme du C <sub>3</sub> S.....	93
Figure 43. Comparaison entre les différents points expérimentaux sous-saturés et sursaturés par rapport à la Portlandite exprimés comme le logarithme de l'activité en H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> en fonction de la somme de l'activité de Ca <sup>2+</sup> et du pH. Les points sont répartis pour avoir le meilleur fit. ....	94
Figure 44. Points expérimentaux et courbes de solubilité simulées du C-S-H(α) et du C-S-H(β) avec les produits de solubilité associés aux C-S-H définis ci-dessus log K <sub>α</sub> = 10.7 et log K <sub>β</sub> = 13.7– Les ronds correspondent aux points simulés à partir des mélanges initiaux .....	96
Figure 45. Courbes de solubilité simulées avec les produits de solubilité associés aux C-S-H définis ci-dessus – Choix d'un produit de solubilité, d'un rapport C/S et d'une constante de solubilité pour le C-S-H(γ).....	97
Figure 46. Calcul de la composition à l'équilibre à partir des mélanges initiaux à partir des produits de solubilité du C-S-H(α) et du C-S-H(β). Les points calculés suivent la numérotation du tableau X. Les points calculés montrent l'écart entre la solubilité expérimentale et celle calculée.....	99
Figure 47. Représentation schématique des blocs élémentaires définissant les produits de solubilité des trois phases de C-S-H.....	101
Figure 48. Distinction entre les sites silanols Q <sub>1</sub> , Q <sub>2p</sub> et Q <sub>2p'</sub> .....	106
Figure 49. Simulation de la solubilité : Les ronds sur les courbes de solubilité correspondent aux points simulés à partir des mélanges initiaux des points expérimentaux .....	110
Figure 50. Simulation des courbes pH .....	111
Figure 51. Simulation de l'évolution de la stoechiométrie .....	112
Figure 52. Simulation de la longueur moyenne des chaînes silicatées .....	112
Figure 53. Simulation du potentiel zêta .....	113
Figure 54. Modélisation de la solubilité de la silice avec la constante de complexation du calcium identique aux C-S-H (Log K <sub>3</sub> = -7.0) – Ajustement du nombre de sites de silanols à 0.06 moles de sites par mole de silice. ....	115
Figure 55. Représentation graphique du rapport de la quantité d'alcalin dans le solide sur la quantité de silicates dans le solide en fonction de la concentration en alcalin dans la solution d'équilibre – Simulation des points expérimentaux où (ext) désigne une modélisation avec la surface externe et (ext + int) désigne une modélisation avec la surface externe et l'interfeuillelet.....	117
Figure 56. Cliché de diffraction d'un échantillon agité 1 an avec 1g de C-S-H(0.8) dans une solution de C <sub>3</sub> A .....	132
Figure 57. Cliché de diffraction d'un échantillon agité 1 an avec un rapport C/S de 0.95 et un rapport Al/Si de 0.25 .....	133
Figure 58. Cliché de diffraction de mélange de C-S-H et de Katoite dans différentes proportions d'après le tableau 32 comparés à un échantillon de référence dans les mêmes proportions que l'échantillon 55. ....	134
Figure 59. Thermogramme de l'échantillon 55 – échantillon de référence et hydrates purs. ....	134

Figure 60. Points expérimentaux (Tableau 19) exprimés comme la somme des logarithmes des activités en $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , $\text{H}^+$ et du rapport Al/Si en fonction de la somme des logarithmes des activités en $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{H}^+$ .....	137
Figure 61. Points expérimentaux (Tableau 19) exprimés comme le logarithme de l'activité en $\text{H}_4\text{SiO}_4$ en fonction de la somme du logarithme de l'activité en $\text{Ca}^{2+}$ et du pH .....	138
Figure 62. Concentration en silicates en fonction de la concentration en ions $\text{Ca}^{2+}$ dans le filtrat à partir du tableau X– comparaison avec les modèles de solubilité des C-S-H et du C-A-S-H d'après l'équilibre (1) .....	139
Figure 63. Concentration en calcium en fonction de la concentration en silicate dans le filtrat : points expérimentaux et simulation. Les triangles vert représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H. ....	144
Figure 64. Concentration en aluminium en fonction de la concentration en calcium dans le filtrat : points expérimentaux et simulation. Les triangles vert représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H. ....	145
Figure 65. Concentration en aluminium en fonction de la concentration en silicates dans le filtrat : points expérimentaux et simulation. Les triangles vert représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H. ....	145
Figure 66. pH en fonction de la concentration en calcium dans le filtrat : points expérimentaux et simulation. Les triangles vert représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H.....	146
Figure 67. Rapport Al/Si dans le solide en fonction de la concentration en calcium dans le filtrat : points expérimentaux et simulation. Les triangles vert représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H. ....	146
Figure 68. Potentiel zêta mesuré en fonction de la concentration en calcium dans le filtrat – comparaison avec le potentiel de surface calculé par le modèle. Les triangles vert représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H. ....	147
Figure 69. C-S-H de rapport C/S égal à 0.70 .....	174
Figure 70. C-S-H de rapport C/S égal à 0.75 .....	174
Figure 71. C-S-H de rapport C/S égal à 0.80 .....	175
Figure 72. C-S-H de rapport C/S égal à 0.90 .....	175
Figure 73. C-S-H de rapport C/S égal à 1.00 .....	176
Figure 74. C-S-H de rapport C/S égal à 1.05 .....	176

# Résumé

L'objectif de ce travail est de proposer un modèle thermodynamique à 25°C qui permette de décrire les principaux produits d'hydratation d'un ciment Portland ordinaire avec et sans matériaux cimentaires secondaires : les hydrosilicates de calcium. La composition riche en aluminium de ces produits de substitution modifie la nature et la composition des hydrates de la pâte de ciment.

Nous avons donc étudié le système simplifié  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , pour lequel nous avons réalisé différentes synthèses de C-S-H dans des conditions de synthèse et d'analyse identiques. Nous avons distingué le cas où la solution d'hydratation est sous-saturée de celui où elle est sursaturée par rapport à la Portlandite.

Nous avons ensuite étendu le système simplifié précédent au système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , pour lequel nous avons réalisé différentes synthèses de C-A-S-H et déterminé le protocole le plus adéquat pour obtenir des hydrates purs.

La nature nanoparticulaire et la surface spécifique importante des C-S-H nous ont conduit à développer un modèle thermodynamique qui tiennent compte de réactions de surface. Ainsi, le modèle thermodynamique proposé dans ce travail, inspiré de différents travaux antérieurs du laboratoire, permet de décrire la composition de la solution, la stoechiométrie, et les propriétés de surface des C-S-H à l'équilibre. Ce premier modèle a été étendu aux C-A-S-H, en implémentant dans le modèle précédent des réactions de surface qui permettent de décrire l'incorporation de l'aluminium dans les différents sites possibles.

Ce modèle a été appliqué à des cas simples tels que l'étude de la rétention d'alcalins par les C-S-H, et l'évaluation de l'impact de l'incorporation d'aluminium dans les C-S-H sur la répartition minéralogique des hydrates à l'équilibre pour un mélange cimentaire avec une forte teneur en aluminium.

# Abstract

The aim of this work is to build a thermodynamic model at 25°C to describe the main hydrates of ordinary Portland cement with or without supplementary cementitious materials (SCM) : calcium hydrosilicates. With high aluminium content, SCM in blended cements modify the nature and the composition of the hydrates of cement paste.

The simplified model system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  was studied by synthesising of C-S-H with identical protocol and analysis. We distinguished, hydration solutions undersaturated and supersaturated from Portlandite.

This last system has been extended to  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  system. Then, we determined the most suitable protocol to synthesize pure C-A-S-H.

The nanoparticulate nature and high specific surface of C-S-H lead us to build a surface dependant thermodynamic model. The modelling described in this work, which is inspired from previous works of our laboratory, enables to describe chemistry of solution, solid composition but also surface properties of C-S-H at equilibrium. This first model has been extended to C-A-S-H. Incorporation of aluminium in C-S-H has been taken into account through surface reactions on different titrable sites.

Our models were applied to some simple cases such as the study of alkali retention by C-S-H, the evaluation of the impact of aluminium incorporation in C-S-H on hydrates nature and distribution for highly substituted blended cements, *i.e.* with high aluminium content.

**Mots-clés:** C-S-H, C-A-S-H, thermodynamique, modélisation, ciment, aluminium, SCM, solubilité, structure

# Introduction générale

Il y a plus de 2500 ans les bâtisseurs de pyramides égyptiens inventaient l'ancêtre du ciment en mettant au point un mortier à partir de chaux, d'argile, de sable et d'eau [1]. Au cours du temps, ce matériau a été perfectionné par différentes civilisations successives pour en améliorer les caractéristiques mécaniques. Aujourd'hui, le béton, essentiellement constitué de ciment et qui est l'un des matériaux les plus utilisés au monde, est à l'origine de 5% des émissions de CO<sub>2</sub> dans le monde [2]. Rappelons que 60% de ces émissions émanent de la décarbonatation du calcaire à haute température, et que les 40% restants sont générés par la combustion pour alimenter le four de la cimenterie à 1500°C [2].

L'industrie cimentaire se doit donc de répondre aux nouvelles exigences environnementales qui visent à réduire l'empreinte écologique des matériaux cimentaires. L'un des moyens d'y parvenir est de diminuer la quantité de clinker, principal constituant du ciment responsable des émissions de CO<sub>2</sub>, en le substituant par des matériaux cimentaires secondaires (SCM) d'origine naturelle (pouzzolanes) ou des sous produits valorisables de l'industrie (laitier de haut fourneau, cendres volantes, fumées de silice). De tels matériaux contribuent effectivement à diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> ; mais de par leur nature riche en aluminium, ils modifient la composition des ciments, in fine leurs propriétés et leurs performances.

La prédiction de la durée de vie et des performances d'un ciment est un problème important, notamment pour le développement d'infrastructures à longue durée de vie, qui n'est pas encore complètement résolu. Ce problème peut être en parti résolu grâce à une connaissance précise de la composition minéralogique de la pâte de ciment hydratée.

La manière la plus simple de calculer la composition d'un ciment hydraté est d'effectuer le bilan des masses à partir de la composition chimique du ciment anhydre. Ces calculs présentent l'avantage d'être réalisés juste au moyen d'une calculatrice, mais présentent l'inconvénient de devoir connaître a priori l'assemblage de phases stables possible.

Pour les systèmes cimentaires plus complexes ou moins bien connus, l'outil le plus adéquat est le modèle thermodynamique. Les calculs thermodynamiques permettent la prédiction de la composition minéralogique des produits d'hydratation, la variation facile et rapide de différents paramètres et l'étude systématique des effets d'une variation de composition dans



les matériaux de départ ou de la température. Les géochimistes, confrontés à des problèmes similaires traitant de systèmes complexes, ont développé et validé des codes informatiques et des bases de données chimiques facilement utilisables pour des systèmes cimentaires.

L'étude thermodynamique de l'hydratation d'un ciment ordinaire, ou ciment Portland, reste toutefois complexe. Si la plupart des phases normales peuvent être traitées simplement, il n'en va pas de même pour les principaux produits d'hydratation d'un ciment : les hydrosilicates de calcium. En effet, ces hydrates présentent plusieurs particularités dont celle d'avoir une stoechiométrie qui varie avec les conditions d'équilibre (proportion de calcium par rapport au silicium). Ce sont également des objets nanométriques anisotropes avec une grande surface spécifique dont la réactivité est importante. De plus, ces nanoparticules sont sensibles aux nombreuses impuretés qui peuvent être présentes dans le ciment Portland. Ainsi, l'aluminium présent peut s'insérer dans la structure.

La substitution croissante d'une partie du ciment Portland par des SCM, dans les nouvelles formulations cimentaires, implique une diminution de la proportion de calcium et une augmentation de celle d'aluminium. Ce changement dans la composition des matériaux de départ modifie la nature et la composition des hydrates dans ces ciments. Notamment, les hydrosilicates de calcium, dont l'incorporation d'aluminium est accentuée dans ces formulations, ont une composition qui évolue.

Pour proposer un modèle thermodynamique décrivant ces principaux produits d'hydratations, les investigations se sont d'abord portées sur le système cimentaire simplifié tel que  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Compte tenu de la part croissante et de l'impact des SCM sur la répartition minéralogique des nouvelles formulations, ce système a été étendu au système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ . L'importance des propriétés de surface et de l'évolution de la stoechiométrie dans la description des hydrosilicates de calcium nous a poussés à proposer un modèle thermodynamique tenant compte de leur structure et de leurs propriétés interfaciales. Les différentes modélisations sont appuyées par les données expérimentales recueillies à 25°C, à partir des différentes synthèses d'hydrates réalisées.

En conséquence, ce mémoire est organisé ainsi :

Dans un premier chapitre, après une brève description d'un ciment Portland ordinaire, du mécanisme d'hydratation et de l'influence des SCM, nous dresserons un état des connaissances actuelles sur les C-S-H, principaux hydrates du ciment. Nous aborderons alors leur structure, leurs propriétés de surface et texturale, et leurs solutions d'hydratation. Nous discuterons ensuite des différents modèles thermodynamique et structuraux décrivant ces propriétés.

Dans un deuxième chapitre, nous exposerons la méthodologie et les méthodes expérimentales mises en œuvre qui jalonnent ce travail.

Dans un troisième chapitre, nous développerons l'étude du système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  à l'équilibre thermodynamique. Nous diviserons cette étude en une partie expérimentale et une partie modélisation. Une application relative à la rétention d'alcalin sera abordée.

Dans un quatrième et dernier chapitre, nous présenterons l'étude du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  à l'équilibre thermodynamique. Nous diviserons également cette étude en une partie expérimentale et une partie modélisation. Nous introduirons également une application pour des mélanges représentatifs de formulations réelles.

# **Chapitre I. Le ciment : un liant hydraulique**

Ce chapitre présente dans une première partie une brève revue des propriétés chimiques du ciment Portland ordinaire comme liant hydraulique et l'effet de l'ajout de SCM.

Dans une deuxième partie, nous exposons à travers les études antérieures, la structure, les propriétés de surface, l'aspect textural et la composition des principaux hydrates de ce ciment: les C-S-H. Nous présentons et discutons également les différents modèles thermodynamiques, structuraux, et texturaux proposés pour décrire les caractéristiques de ces hydrates.

## A. Le ciment Portland

La cohésion entre les constituants du béton est assurée par les hydrates du ciment Portland. Celui-ci est majoritairement constitué de clinker, issu de la cuisson à 1450°C d'un mélange d'argile et de calcaire dont la composition moyenne en oxydes est :

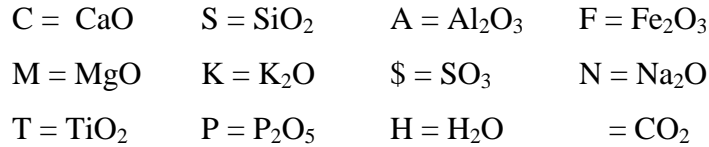
- 64 à 70% de CaO
- 20 à 25% de SiO<sub>2</sub>
- 2 à 7.5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 1 à 4.5% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 0.7 à 4.5% de MgO
- Quelques traces d'autres oxydes

Le clinker est un mélange de phases silicates de calcium et de phases aluminates de calcium

- L'alite ou Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, silicate tricalcique, 50 à 70% en masse du ciment.
- La bélite ou Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, silicate dicalcique, 15 à 30% en masse du ciment
- L'aluminate tricalcique ou Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 5 à 10% en masse du ciment
- L'alumino-ferrite tétracalcique ou Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>2</sub>O<sub>10</sub>, 5 à 15% en masse du ciment

Le clinker est ensuite finement co-broyé avec environ 5% de sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O) pour obtenir un ciment Portland.

En chimie des ciments, il est courant d'utiliser une nomenclature spécifique pour définir les constituants qui sont souvent complexes. Ainsi, les formules des oxydes les plus communs sont abrégées par leur première lettre :



Par exemple le silicate tricalcique, Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> peut être décomposé comme 3CaO•SiO<sub>2</sub> et donc abrégé C<sub>3</sub>S [3].

D'après la composition en oxydes du ciment Portland, il semble acceptable d'étudier le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O en première approximation.

## 1. Les additions pour bétons

Afin de lutter contre les changements climatiques, l'industrie du ciment s'efforce de diminuer la quantité de CO<sub>2</sub> dégagée lors de l'élaboration du ciment. Les ajouts cimentaires, généralement des produits résiduaux de l'industrie, sont incorporés au clinker afin de produire un ciment mélangé ou incorporés au mélange de béton comme agent complémentaire. Les cendres volantes (45 à 85% de SiO<sub>2</sub>, 2 à 20% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 à 10% de CaO), les laitiers de haut fourneau (30 à 36% de SiO<sub>2</sub>, 9 à 21% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 38 à 46% de CaO) et la fumée de silice sont parmi les matières les plus couramment utilisées comme ajouts cimentaires. La forte teneur en silice et alumine de ces produits a pour conséquence de former des C-S-H de rapport molaire chaux sur silice (C/S) plus faible que dans les bétons ordinaires. D'autres phases hydratées riches en aluminium peuvent également apparaître [3]. La part d'aluminium dans ces formulations n'est alors plus négligeable et nous amène donc à considérer le système étendu CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

### a. Le laitier

Le laitier granulé de haut fourneau est le sous-produit de fabrication de la fonte en haut fourneau. Pour être utilisable, il doit être vitrifié par une trempe très rapide sous eau ou vapeur d'eau de la scorie de haut fourneau fondue. Ce traitement confère au laitier une faible

crystallinité, dont découlent ses caractéristiques hydrauliques latentes qui permettent une substitution partielle du clinker par celui-ci. Dans les ciments, les laitiers sont activés chimiquement par de la chaux, de la soude, du gypse ou par un mélange de chaux et de gypse [4].

#### b. Les pouzzolanes et les cendres volantes

Les pouzzolanes et les cendres volantes sont riches en silice et en alumine réactives et très pauvres en chaux. Elles peuvent être d'origine naturelle comme les roches et les cendres volcaniques, ou d'origine industrielle comme les cendres volantes issues des centrales thermiques ou les fumées de silices qui proviennent de la production de silicium et d'alliage ferrosilicium [3].

## 2. L'hydratation d'un ciment

#### a. Hydratation d'un ciment Portland ordinaire

Dans le béton ordinaire, l'hydratation du ciment Portland peut être modélisée en première approximation à partir de l'étude du système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  dont les hydrates sont: les hydrosilicates de calcium, notés C-S-H, dont le rapport stœchiométrique, C/S, varie avec la solution d'équilibre, et la Portlandite,  $\text{Ca(OH)}_2$ . En effet, les C-S-H, formés par l'hydratation des phases  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S}$  présentes majoritairement dans le clinker, sont les constituants essentiels d'un ciment hydraté. Les C-S-H garantissent la cohésion et la prise du ciment [5-7]. De nombreuses études y sont consacrées, mais les connaissances sur ces hydrates sont incomplètes du fait de la variation de leur stœchiométrie et de leur état faiblement cristallin.

Dans un clinker, l'hydratation de l'aluminate tricalcique et de l'alumino-ferrite tétracalcique, deuxièmes phases majoritaires dans le ciment, conduit à la formation en quantité moindre, d'hydroaluminates de calcium regroupés sous le nom de phases AFm ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$ ) qui définit l'ensemble des alumino-ferrites monosubstitués, dont la formule générale est  $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6].\text{X.nH}_2\text{O}$  [8]. Ainsi, une compréhension plus poussée de l'hydratation des ciments riches en aluminium implique de considérer le sous-système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  ; dont les hydrates sont la gibbsite notée  $\text{AH}_3$ , les aluminates de calcium hydratés,  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ,  $\text{C}_3\text{AH}_6$  dit hydrogrenat, et  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ . Ce sous-système a été détaillé dans plusieurs travaux,

notamment par Damidot [9] qui a déterminé les constantes de solubilité de ces hydrates à partir des données expérimentales.

L'hydratation des phases aluminates du clinker est une réaction très rapide, dite prise « flash », qui peut aboutir à un raidissement de la pâte de ciment dû à la précipitation des phases AFm [3]. C'est pour éviter ce phénomène que du sulfate de calcium est ajouté au clinker [10]. Cet ajout favorise la formation d'un sulfoaluminate de calcium, l'étringite,  $C_6A\$_3H_{32}$ , tant que des ions sulfates sont disponibles dans la solution porale.

L'ajout de SCM dans les nouvelles formulations cimentaires, avec de fortes teneurs en aluminium, influence l'hydratation, la composition et la nature des hydrates formés.

### **3. Influence des SCM sur l'hydratation**

Dans les mélanges cimentaires, il est plus acceptable de modéliser l'hydratation dans le système  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ . Or l'étude de ce système quaternaire ne se résume pas à la superposition des deux sous-systèmes  $CaO-SiO_2-H_2O$  et  $CaO-Al_2O_3-H_2O$ . En effet, la disponibilité des ions en solution influence directement la distribution des hydrates. Les hydrogrenats siliceux sont décrits dans ce système comme étant une solution solide entre  $C_3AH_6$  et  $C_3AS_3$  [11] ; ils influencent donc la disponibilité en aluminium et silicium.

Il est aussi admis qu'une partie des aluminates disponibles peuvent être présent dans les C-S-H. En effet, il a été démontré que dans le ciment Portland hydraté, l'aluminium n'est pas uniquement présent dans l'étringite et dans les phases AFm. Les ions aluminates peuvent s'insérer en environnement tétraédrique, pentaédrique et octaédrique dans les C-S-H [12-15]. L'hydrate obtenu à l'issue de ces diverses substitutions est couramment appelé C-A-S-H. Généralement, la formation de composés C-A-S-H en excès d'aluminium se fait en parallèle de celle d'autres hydrates riches en aluminium comme les hydrogrenats, la stratlingite et les carboaluminates [12, 15]. La figure ci-contre souligne la possibilité de synthétiser des échantillons purs de C-A-S-H, en suivant le protocole proposé par Pardal [15] (Figure 1). Dans les conditions proposées par ce protocole, des rapports Al/Si de 0.19 peuvent être atteint alors que dans un ciment Portland ordinaire ce rapport vaut 0.04 [16]. La principale caractéristique du C-A-S-H est que le rapport Al/Si, comme le rapport C/S, varie avec la composition de la solution d'équilibre.

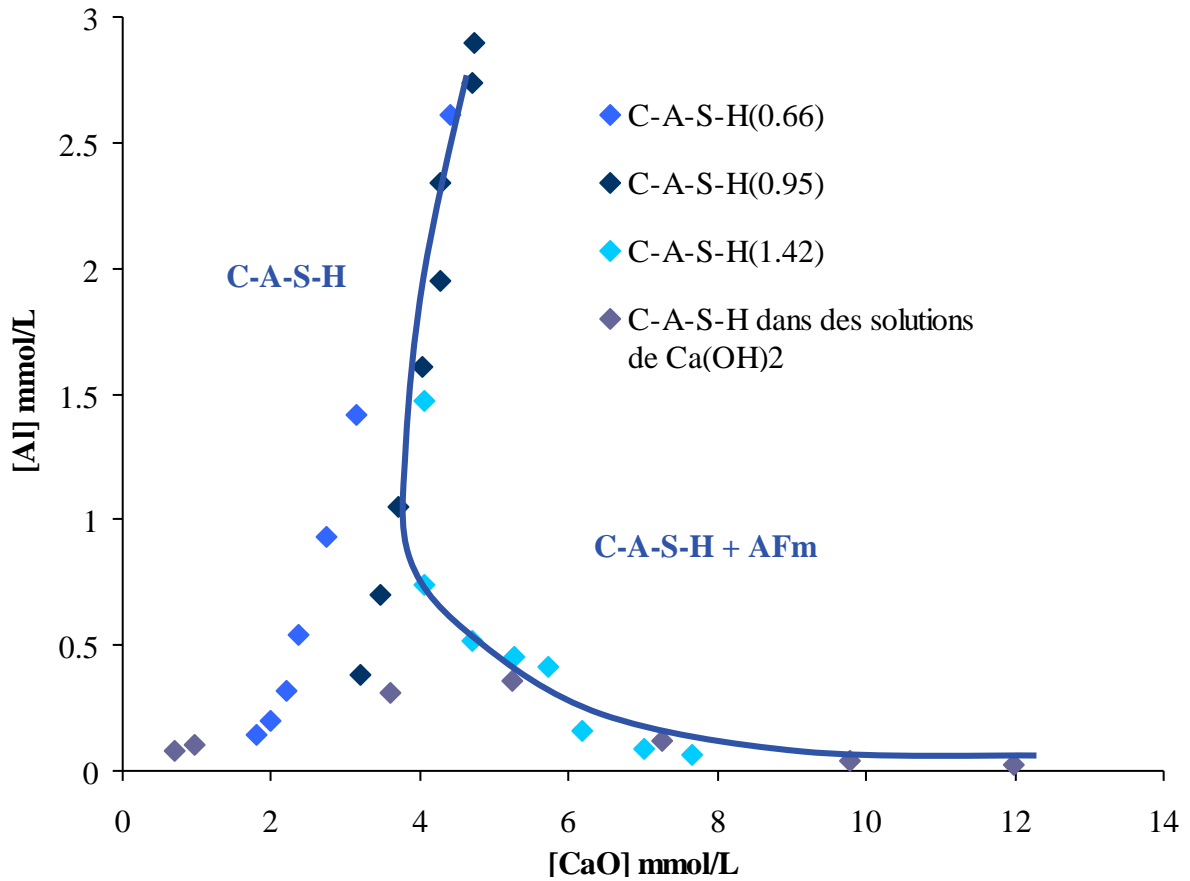


Figure 1. Evolution de la concentration en aluminium en solution en fonction de la concentration en calcium en solution pour des synthèses de C-A-S-H. La courbe bleue correspond aux concentrations limites de calcium et d'aluminium pour lesquelles du C-A-S-H pur est obtenu [15].

## B. Les hydrosilicates de calcium

Cette partie est une revue des connaissances acquises sur les C-S-H à travers les études antérieures, sur leur structure, leur composition, leur solubilité, leur charge de surface, l'incorporation d'aluminium et l'adsorption d'alcalins.

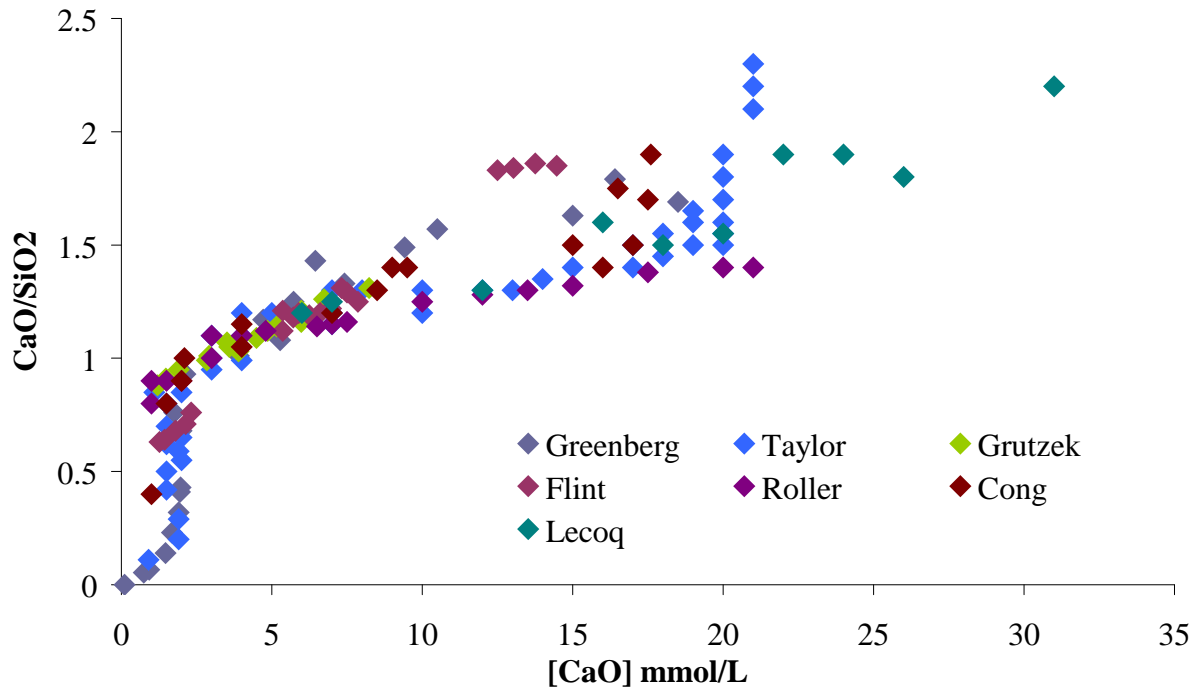


## 1. La phase solide

### a. La stoechiométrie des C-S-H

La composition des C-S-H est généralement décrite à partir du rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  noté  $C/S$  et de la concentration en hydroxyde de calcium à l'équilibre [17-20]. La plupart des travaux menés sur cet hydrate suggèrent l'existence de plusieurs C-S-H de stoechiométrie, de structure ou de morphologie différentes [20-23].

Tous ces travaux s'accordent à démontrer que la variation de la stoechiométrie des C-S-H en terme de rapport  $C/S$  varie avec la concentration en chaux en solution dans laquelle elle est en équilibre. Ainsi, plus la concentration en chaux est élevée, plus le rapport  $C/S$  du C-S-H est élevé [17, 24](Figure 2).



**Figure 2. Evolution de la stoechiométrie du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution (Taylor, 1950) (Cong and Kirkpatrick, 1996) (Lecoq, 1993) (Grutzek, 1989) (Roller, 1940) (Flint and Wells, 1934) (Greenberg, 1965) extrait de Courault [25].**

## b. Etablissement d'un ordre local

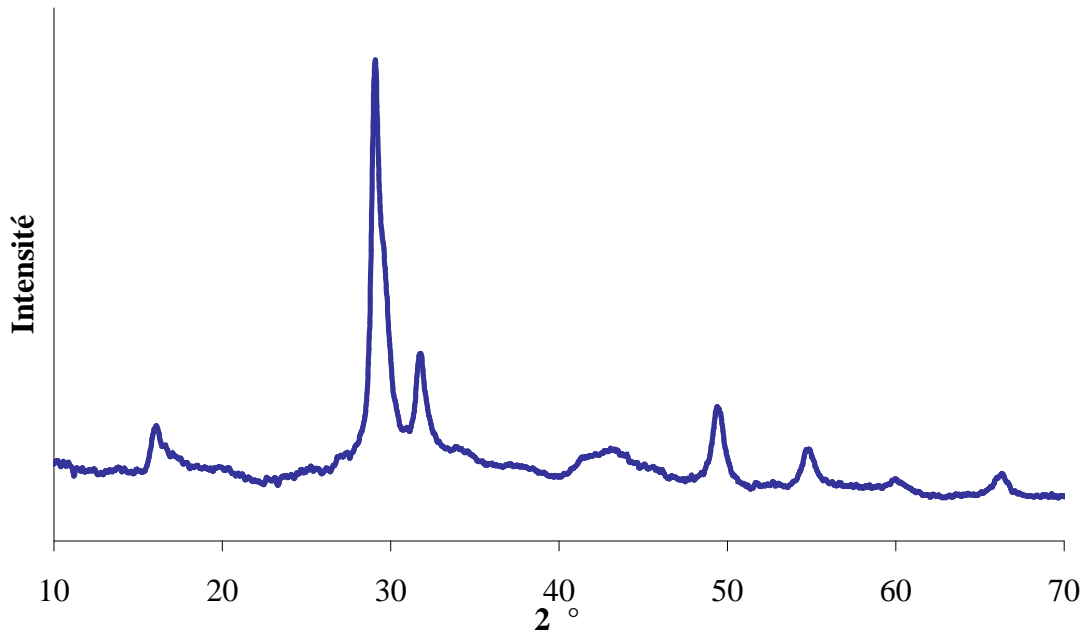


Figure 3. Diffractogramme de C-S-H de rapport C/S : 0.83 d'après Courault [25]

Les C-S-H sont considérés comme des matériaux de faible cristallinité [21], or la diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence des pics de diffraction caractéristiques d'un certain ordre à longue distance (Figure 3). L'importante largeur de ces raies de diffraction est la conséquence de domaines cohérents de diffraction nanométriques ; ce qui concorde avec la taille des particules de C-S-H  $60 \times 50 \times 5 \text{ nm}^3$  mesurée par microscope à force atomique [26]. Certains auteurs associent les C-S-H(I) évoqués par Taylor à celle de la structure cristalline pour la tobermorite-14 Å, la phase la plus hydratée de la tobermorite, proposée par Merlino [27].

Renaudin [28] reproduit ce diagramme de diffraction à partir du modèle tobermorite monoclinique de Hamid [29]. Il vérifie ainsi la compatibilité entre la structure des C-S-H et le modèle de tobermorite monoclinique, par affinement de la structure de cette dernière, i.e. en introduisant un facteur de défaut d'empilement. Il a effectué des analyses par méthode de Rietveld (consistant à simuler des diagrammes de diffraction expérimentaux en ajustant les paramètres d'un cristal modèle) pour des C-S-H de différentes stœchiométries. Il ajuste plus de 40 paramètres structuraux et microstructuraux afin de reproduire tous les diagrammes expérimentaux.

Cependant, il faut garder à l'esprit que la Tobermorite est un minéral naturel dont les caractéristiques cristallographiques peuvent différer d'un gisement à l'autre, et que le choix du modèle cristallographique peut être sujet à discussion.

c. Modèle cristallographique des C-S-H

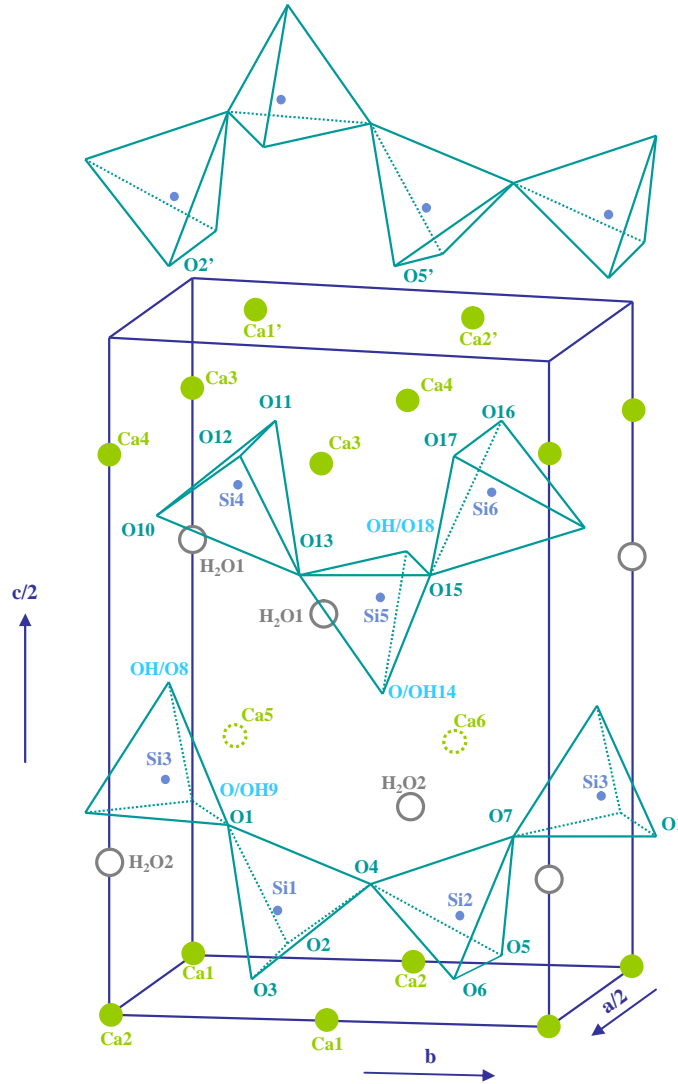


Figure 4. Structure de la tobermorite-11 Å, Hamid [29]

Les C-S-H sont similaires à des minéraux silicatés naturels, notamment par leur motif « dreierketten » qui désigne la répétition d'un même motif toutes les trois unités [30]. En particulier la tobermorite qui est un hydrate possédant une stœchiométrie et une densité proche de celle du C-S-H de bas rapport C/S ; et dont le diagramme de diffraction est proche de celui des C-S-H. Parmi les trois types de tobermorite (la tobermorite-14 Å, la tobermorite-11 Å, et la tobermorite-9 Å), qui se différencient par leur degré d'hydratation et par

conséquent par leur espace interfeuille, la tobermorite-11 Å sert généralement de modèle pour décrire la structure du C-S-H.

La structure de la tobermorite 11- Å, de formule moyenne  $\text{Ca}_{2,25}[\text{Si}_3\text{O}_{7,5}(\text{OH})_{1,5}], 1\text{H}_2\text{O}$  et de densité égale à  $2.43 \text{ g.cm}^{-3}$ , est désordonnée. En effet, les chaînes silicates peuvent être déplacées d'une distance  $b/2$  et les tétraèdres de silicates peuvent être inclinés par rapport à un plan miroir (Figure 4). Une résolution de la structure de la tobermorite 11- Å a été proposée par Hamid, avec [29] :

- Une structure orthorhombique correspondant à une superposition de toutes les structures désordonnées possibles
- Une structure monoclinique correspondant à l'une des différentes possibilités de structure ordonnée

Les caractéristiques de ces deux résolutions sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Système	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espèce	$P2_1$	$\text{Imm}2$
Paramètre de maille	$a_m : 6.69 \text{ \AA}$ , $b_m : 7.39 \text{ \AA}$ $c_m : 22.779 \text{ \AA}$ : 123.49	$a/2 : 5.58 \text{ \AA}$ , $b : 7.39 \text{ \AA}$ $c : 22.779 \text{ \AA}$
Z	2	2

**Tableau 1. Données cristallographiques de la Tobermorite 11- Å[29]**

#### d. Structure des C-S-H

Les résultats expérimentaux obtenus sur le système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  ont montré l'augmentation du rapport C/S dans le solide avec la concentration en calcium, jusqu'à un rapport de C/S=2 dans la chaux saturée. Ces résultats ont donné lieu à une première hypothèse selon laquelle les hydrates de silicate de calcium précipiteraient à partir de sels d'orthosilicate de calcium :  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . L'hydrolyse de ce sel donnerait quatre produits :  $\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2$ ,  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{HSiO}_4)_2$  et  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  pour lesquels les rapports C/S sont respectivement égaux à 0.5, 1, 1.5 et 2. Or, dans les phases orthosilicates, les tétraèdres de silice ne partagent aucun

atome d'oxygène avec un autre silicate ; ils sont donc liés les uns aux autres par un cation différent de la silice. Dans ce cas, les tétraèdres de silice peuvent être assimilés à des monomères [19].

Par la suite il a été démontré que cette interprétation est erronée. En effet, Lippmaa [31] a prouvé par  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR, que les silicates se présentent sous forme de chaînes linéaires de dimères, d'octamères voire plus ; et par conséquent que les orthosilicates de calcium hydratés n'existent pas. Par ailleurs, le plus faible rapport C/S des C-S-H semble être 0.66 et non pas 0.5.

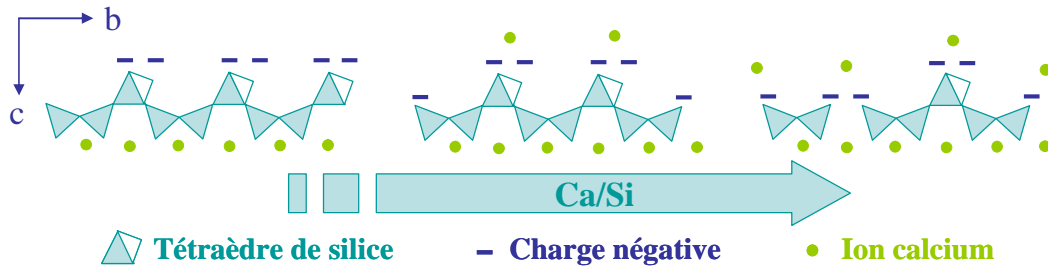
Bernal fait l'hypothèse d'une structure en feuillets des C-S-H, qui comprennent une couche de calcium comprise entre deux couches de chaînes linéaires de silicates [30](Figure 4) :

- La couche de calcium est composée de deux plans décalés l'un par rapport à l'autre.
- Les couches de silicates sont formées de chaînes linéaires de tétraèdre de silicates : chaque tétraèdre de silicate partage deux atomes d'oxygène avec les deux tétraèdres voisins pour former une chaîne de silicate de longueur « infinie ».

La compatibilité entre le modèle cristallographique de la tobermorite et la structure des C-S-H valide cette hypothèse de structure [28]. Ainsi, deux tétraèdres du motif « dreierketten » coordonnent deux de leurs atomes d'oxygène avec le plan de calcium. Le troisième tétraèdre relie deux dimères de silicates consécutifs, ce tétraèdre est appelé tétraèdre pontant. Ce tétraèdre pontant possède deux atomes d'oxygène non partagés, dont la charge est compensée par des protons ou d'autres cations. L'interfeuille est composé par des molécules d'eau et des ions calcium lorsque le rapport C/S est supérieur à 0.66 [32].

La teneur exacte en eau de structure des C-S-H est délicate à estimer ; il paraît toutefois raisonnable de considérer une valeur médiane de 20% en masse à partir de mesures thermogravimétriques [15, 28]. Cependant, dans des matériaux poreux comme les C-S-H, les conditions de séchage (notamment le taux d'humidité relative avant analyse) et de rinçage, peuvent influencer les valeurs obtenues ; en effet, l'eau s'évapore vers 100°C quel que ce soit son environnement : adsorbée, structurale, hydratation d'un cation [33]. Les mesures effectuées à hygrométrie contrôlée pour des C-S-H de rapport C/S égal à 1.5 révèlent un rapport H/S égal à 2 [34, 35], confirmant la valeur de 20% en masse du solide.

Il a été décrit précédemment, que la stœchiométrie des C-S-H, en particulier le rapport C/S, évolue avec la concentration en hydroxyde de calcium de la solution d'équilibre. Ce changement de stœchiométrie implique une variation dans la structure des C-S-H (Figure 5).



**Figure 5. Structure simplifiée des C-S-H en fonction du rapport C/S. Une seule chaîne silicatée de chaque feuillet est représentée. Les molécules d'eau ne sont pas représentées.**

Pour des conditions d'équilibre avec de faibles concentrations en hydroxyde de calcium, c'est-à-dire de faible C/S, les chaînes silicates sont « quasi infinies » [36]. Lorsque la concentration en hydroxyde de calcium à l'équilibre augmente, i.e. le C/S, les tétraèdres pontant disparaissent aléatoirement et la longueur moyenne des chaînes silicates diminue. Pour des concentrations en hydroxyde de calcium élevées, les chaînes silicates des C-S-H sont essentiellement des dimères et non plus infinies comme dans le cas du cristal modèle de tobermorite [36, 37].

L'évolution de la structure en fonction des conditions d'équilibre a pu être démontrée par RMN du  $^{29}\text{Si}$ . En effet, la RMN du  $^{29}\text{Si}$  permet de connaître le déplacement chimique de chaque espèce silicate. A partir de ces données, les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  des C-S-H peuvent être décomposés pour quantifier les différentes espèces présentes et ainsi en déduire une structure :

- $Q_2$  : La raie de déplacement chimique se situe vers -85 ppm. Cette raie correspond aux tétraèdres de milieu de chaînes connectés à deux autres atomes de silicium via les oxygènes : **tétraèdres non pontant**.
- $Q_{2p}$  : Le déplacement chimique est visible à -82.5 ppm. Cette raie correspond aux tétraèdres de silicates qui font la jonction avec deux tétraèdres non pontant : **tétraèdres pontant**.

- $Q_1$  : Le déplacement chimique est visible à -79.5 ppm. Cette raie correspond aux **extrémités** des chaînes silicatées ou à des dimères.
- Des espèces  $Q_3$  ont également été identifiées vers -94.5 ppm. Ce signal correspond à la connexion de deux tétraèdres pontant de deux chaînes de silicates en vis-à-vis [38] ou latérales [15].

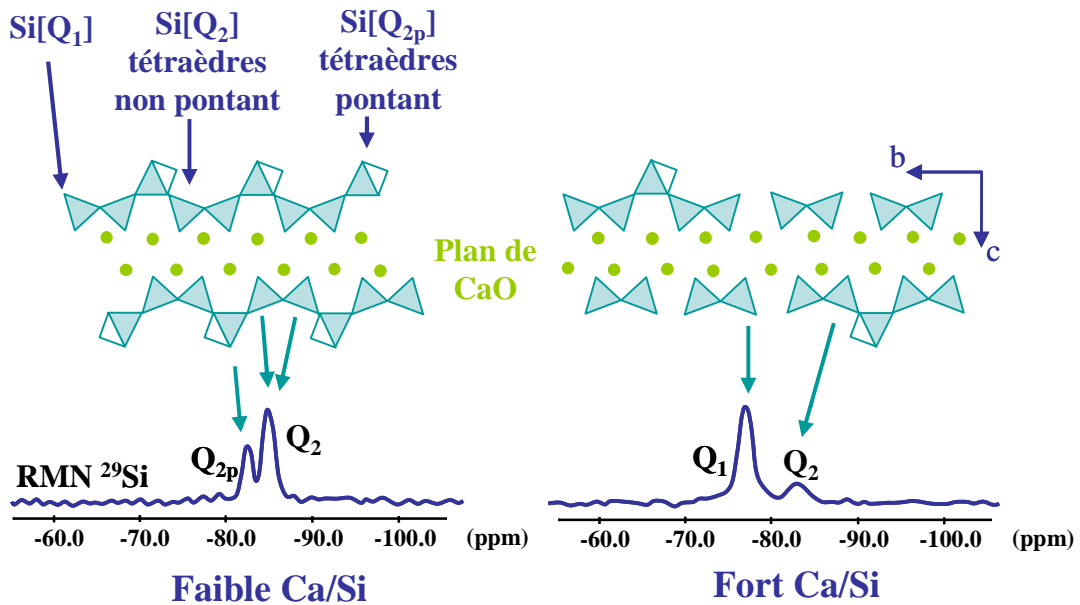


Figure 6. Structure de deux types de C-S-H identifiés par RMN  $^{29}\text{Si}$  du solide d'après [33]

L'intensité relative des raies permet d'estimer la longueur moyenne des chaînes silicates et donc d'en suivre l'évolution en fonction des conditions d'équilibre.

#### e. Incorporation d'aluminium dans la structure des C-S-H

En 1957, Kalousek démontrait que les ions aluminates présents dans une pâte de ciment peuvent intégrer la structure de la tobermorite, qui est le minéral naturel modèle pour la structure du C-S-H. Il est le premier à suggérer le mécanisme de substitution des silicates par des aluminates dans les chaînes silicates [39].

S'il n'y a donc plus aucun doute quant à l'insertion d'aluminium dans les C-S-H [39, 40], la localisation de l'aluminium dans la structure reste controversée.

De nombreuses études par RMN  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  du solide ont été menées afin de déterminer les différentes coordinations de l'aluminium dans les C-S-H. Ainsi, tous les auteurs s'accordent à

dire que l'aluminium s'insère principalement en environnement tétraédrique noté Al[IV] [41-43] par substitution d'un silicium tétravalent par un aluminate trivalent.

Richardson a démontré que dans les ciment au laitier, les Al[IV] occupent uniquement les tétraèdres pontant d'une chaîne de « dreierketten » des C-S-H [12, 44, 45]. Andersen confirme par RMN en polarisation croisée (CPMAS)  $^1\text{H}-^{27}\text{Al}$  que l'Al[IV] occupe uniquement des sites tétraédriques pontant dans ces conditions [46-48].

Au contraire, d'autres auteurs démontrent la possibilité de la localisation des Al[IV] à la fois sur des tétraèdres pontants et non pontants [14, 49-51].

Dans tous les cas, cette substitution conduit à un excès de charges négatives qui ne peut pas être uniquement compensé par les ions calcium du fait du bilan des charges électriques dans le solide [51]. Certains auteurs observent également de l'aluminium en environnement pentaédrique et octaédrique notés respectivement Al[V] et Al[VI] [13, 46-49, 52-54]. Il a été proposé que les Al[V] et Al[VI] compensent l'excès de charge négatives en jouant le rôle de contre ions [13, 14, 48]. Cette hypothèse est créditée par l'augmentation de l'espace interfeuillelet dans les C-A-S-H [28].

Cependant, ces études ne permettent pas de quantifier clairement les différents sites occupés par l'aluminium dans les C-A-S-H. En effet, les échantillons de C-A-S-H synthétisés contiennent généralement d'autres phases aluminates ou des sels alcalins qui nuisent à la quantification [13, 14, 49]. De plus, de nombreuses études sont dédiées à des pâtes de ciment et non pas des phases pures [45-47, 55, 56].

#### f. Modèles de structure

Plusieurs modèles ont été proposés afin de décrire l'évolution de la stoechiométrie des C-S-H, dont les principaux donnent :

- Une structure où  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est considéré comme un composant intégral [44], en s'appuyant sur la capacité de lixivier du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à partir de C-S-H de fort rapport C/S. La structure peut être vue comme un empilement de couches d'hydroxyde de calcium et d'hydrosilicate de calcium, où une partie de l'hydroxyde de calcium n'est pas libre et ne peut pas être extraite par solvant [57]. Ce modèle propose une formule générale reposant sur des chaînes de silicates isolées de longueurs aléatoires et avec un nombre variable de groupement  $-\text{OH}$



attachés aux atomes de silicium, en solution solide avec de la Portlandite. Ce modèle rend compte de la longueur de chaîne moyenne, de la stoechiométrie de la phase solide, de la quantité de groupement hydroxyles, mais il ne rend pas compte de l'arrangement des ions et des molécules.

La corrélation  $^1\text{H}-^{29}\text{Si}$  a permis de démontrer que des groupements Ca-O-H sont dans les mêmes cristallites que les C-S-H et qu'ils appartiennent donc à la structure du silicate [58]. Les modèles de structure faisant état de domaines de Portlandite dans les C-S-H sont alors incorrects.

- Une structure de type tobermorite avec une omission partielle des tétraèdres pontant de silice et l'incorporation additionnelle d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  et de protons en interfeuillelet entre les « coeurs » ou « tranches » de tobermorite [59]. Ce modèle autorise des chaînes silicates qui ne sont pas infinies, et en particulier dimériques. Ce modèle structural est limité par une borne supérieure  $C/S=1.25$ . Ce modèle ouvre la voie aux modèles structuraux qui suivent. Cependant, du fait que ce modèle soit borné à un  $C/S$  de 1.25, il apparaît comme étant incomplet.

- Un C-S-H(I) doté d'une structure et d'une stœchiométrie dérivant de la tobermorite en éliminant une part ou tous les tétraèdres pontant ; et un C-S-H(II) dérivant du modèle de la jennite dont tous les tétraèdres pontant des chaînes silicates sont supprimés pour ne former que des dimères [21]. Ce modèle s'appuie sur le mélange de la tobermorite et de la jennite dans différentes proportions. Cela suppose un point un point invariant où la variation de  $C/S$  se ferait à composition de la solution constante, ce qui est contraire aux observations expérimentales.

- Une structure de type tobermorite avec des défauts et des ratios  $C/S$  inférieurs à 1.5 Figure 7). Ce modèle autorise la rotation d'un tétraèdre de silicate ou d'une chaîne entière autour de l'axe b, la disparition de tétraèdres pontants mais également de dimères ou de segments entiers de chaînes silicates [36]. En effet, en ne supprimant que les tétraèdres pontant, le  $C/S$  maximal obtenu est 1.35. Afin d'atteindre des  $C/S$  supérieurs, ce modèle propose de retirer des segments de chaînes complets (tétraèdres pontant et non pontant). Dans ces conditions, les C-S-H pourraient avoir localement la structure de la jennite mais conserveraient globalement la structure de la tobermorite. La présence de C-S-H(II) est jugée extrêmement rare.

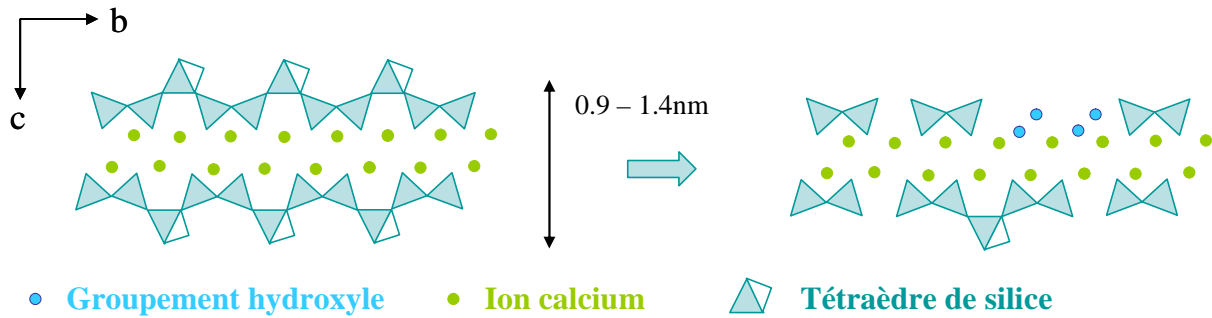


Figure 7. Modèle structural de type tobermorite incluant des défauts d'après Cong et Kirkpatrick – les ions présents dans l'interfeuillelet ne sont pas représentés.

- Une structure de type tobermorite, où dans les C-S-H de rapports C/S élevés, les ions calcium s'insèrent dans la majorité des sites cristallographiques de l'interfeuillelet et sont compensés par les ions hydroxydes de l'interfeuillelet. En effet, chaque défaut de tétraèdre de silicate offre la possibilité d'insérer une unité  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans la structure [60-62].

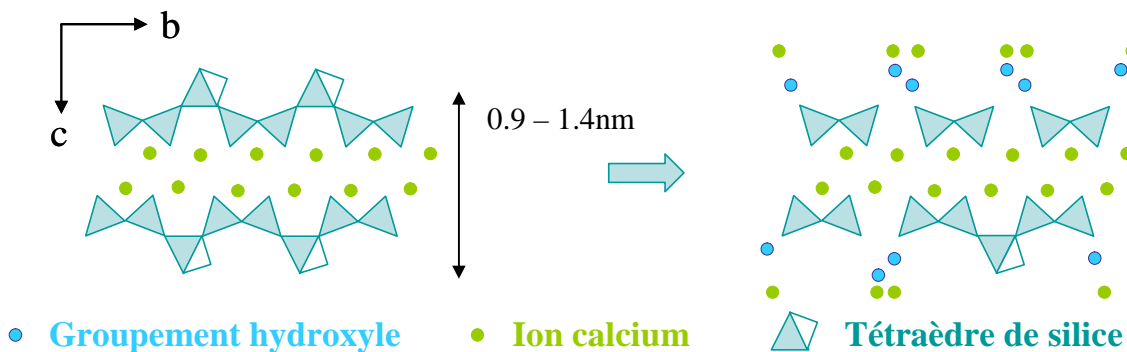


Figure 8. Modèle structural de Nonat et Lecoq, les sites silanols sont ionisés et compensés par des ions calcium et des groupements hydroxydes – ce modèle permet d'atteindre des C/S de 2.

Contrairement aux deux modèles précédents, il n'est pas indispensable de supposer une structure désordonnée. La principale différence avec les modèles précédents est que les couches ne contiennent pas de domaines de type jennite : c'est-à-dire que les ions calcium du plan principal ne coordonneraient pas les  $\text{OH}^-$ . Ce dernier modèle structural, comme les précédents, est cohérent avec les données de spectroscopie, puisque aucun n'est suffisamment précis pour déterminer si ces ions calcium sont dans le feuillelet principal ou dans l'interfeuillelet.

g. Comparaison des modèles de structure

Il est important de connaître les forces et les faiblesses des différents modèles structuraux qui servent de base aux différents modèles thermodynamiques :

- Le modèle de Richardson et Groves, présente un modèle complet mais il ne fournit aucun renseignement sur l'arrangement structural des C-S-H. Par ailleurs, il part de l'hypothèse d'une solution solide entre le C-S-H et  $\text{Ca(OH)}_2$  qui est infirmée par les données expérimentales. De plus, une solution solide entre ces deux phases de structures cristallographiques différentes n'a pas de sens physique. En effet, le C-S-H et  $\text{Ca(OH)}_2$  ont respectivement un système cristallin monoclinique ou orthorhombique et trigonal ou hexagonal [63].
- Le modèle de Stade et Wieker pose les premiers jalons des différents modèles suivant, mais il ne permet pas de décrire les C-S-H dont le rapport C/S est supérieur à 1.25 .
- Le modèle de Taylor propose un mélange de tobermorite et de jennite en différentes proportions. Ce modèle permet de décrire les produits d'hydratation des ciments Portland ordinaire et du  $\text{C}_3\text{S}$ , i.e. les hydrates de rapport C/S supérieurs à 1.5, mais ne correspond pas à l'évolution des concentrations en solution.
- Le modèle de Cong et Kirkpatrick est compatible avec celui de Taylor. Ces deux modèles décrivent des domaines de stœchiométrie différents : le modèle de Taylor décrit les C/S supérieurs à 1.5 alors que le modèle de Cong et Kirkpatrick décrit les C/S inférieurs à 1.5. Dans les deux modèles, certaines portions de silicates dans la structure dérivent de :
  - la tobermorite :
    - avec des tétraèdres pontants manquant
    - une partie des protons liés comme des  $>\text{SiOH}$  sont substitués par des ions calcium.
  - la jennite :
    - la charge des ions calcium dans la couche principale est compensée par des  $\text{OH}^-$ .

Dans le modèle de Taylor, la partie de type jennite serait prépondérante pour atteindre les hauts rapports C/S, alors que dans le modèle de Cong et Kirkpatrick, la partie de type

tobermorite serait la plus abondante mais uniquement relative aux faibles rapports C/S. Par ailleurs, les deux modèles proposent une structure très désordonnée.

Il est à noter que Pellenq a établi un modèle moléculaire s'inspirant largement du modèle structural de Cong et Kirkpatrick pour étudier les déformations inélastiques et les fissurations [64].

- Le modèle structural de Nonat et Lecoq est généralement mis en opposition de celui de Cong et Kirkpatrick pour les C-S-H de rapport C/S inférieurs à 1.5. Dans le modèle de Cong et Kirkpatrick, lorsque le C/S augmente, la compacité de la structure diminue. En effet, le modèle consiste essentiellement à retirer des portions de chaîne silicates pour augmenter le C/S, alors que dans le modèle de Nonat et Lecoq la structure a tendance à se densifier en ôtant uniquement les tétraèdres pontants et en incorporant un maximum d'ions calcium dans l'interfeuille. Toutefois, plusieurs résultats expérimentaux sont susceptibles d'orienter la structure en faveur du modèle proposé par Nonat et Lecoq :

- Les données obtenues par imagerie AFM renseignent sur la structure des chaînes silicates. En effet, les images à résolution atomique ont permis de révéler le changement de structure de la surface des C-S-H avec le C/S. Pour un rapport C/S égal 0.66, nous pouvons observer une périodicité due aux tétraèdres pontants dans les chaînes silicates supposées infinies. En augmentant le C/S, la disparition de tétraèdres pontants fait perdre cette périodicité. Pour des C-S-H dont la concentration en calcium est proche de la sursaturation de la Portlandite, les chaînes sont alors des dimères, et une nouvelle périodicité apparaît. Cette périodicité pour les C-S-H de fort rapport C/S et qui correspondraient à des dimères démontrent que la suppression de segments entiers de silicates est très peu probable [65].
- Les données obtenues par  $^{29}\text{Si}$  RMN sont correctement décomposées sur le modèle de la tobermorite. Lorsque le rapport est compris entre 0.7 et 1.0 la longueur des chaînes silicates diminue, alors que le rapport entre les populations  $Q_2$  et  $Q_{2p}$  est égal à 2. Ceci implique directement que les ruptures de chaînes apparaissent aux endroits où il manque un tétraèdre pontant [58].
- La nanoindentation par AFM permet de calculer le module élastique de C-S-H de C/S variés. Or, lorsque la concentration en hydroxyde de calcium augmente, i.e. le rapport

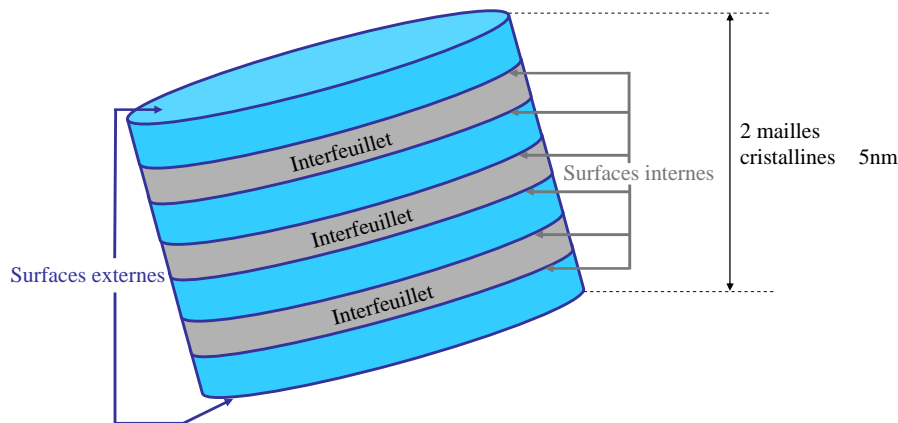
C/S, le module élastique augmente. Au niveau structural, cette augmentation du module élastique est interprétée comme l'augmentation de la compacité de l'interfeuillelet par la formation de liaisons iono-covalente  $\text{SiO}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{SiO}^-$  [65].

Le faisceau d'indices expérimentaux développés précédemment nous amène à considérer que le modèle structural de Nonat et Lecoq est celui s'approchant le plus de la réalité cristalochimique des C-S-H.

## 2. Surface des C-S-H

### a. Surface développée par les feuillelets

Les observations par microscope à force atomique et les diagrammes de diffractions de rayons X laissent supposer que l'épaisseur des nanoparticules de C-S-H (5 nm), équivaut à deux mailles cristallines selon l'axe c. L'hypothèse peut alors être faite que l'épaisseur de 5nm des nanoparticules correspond à deux mailles cristallines selon l'axe c. Dans ce cas, la nanoparticule est composée de 4 feuillelets séparés par 3 interfeuillelets. Il en résulte donc 2 surfaces externes pour 6 surfaces internes [25].

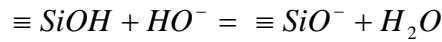


**Figure 9. Représentation schématique de l'empilement de feuillelet pour une particule de C-S-H dont les dimensions de base sont  $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$  [26]**

### b. Réactivité des surfaces

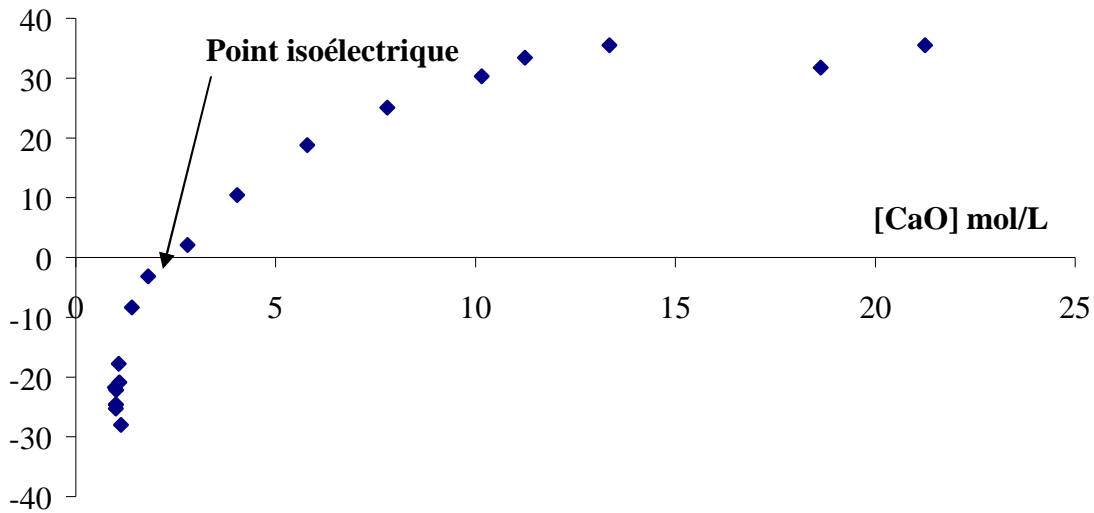
Les tétraèdres de silicates pontant et les tétraèdres aux extrémités des chaînes possèdent des atomes d'oxygène non liés, ces groupes Si-OH sont appelés sites silanols. L'augmentation du

pH, induit une dissociation partielle selon la réaction suivante pour donner une charge négative au groupe [7, 66] :



Les C-S-H étant stables dans des solutions basiques, les sites silanols sont par conséquent porteurs d'une charge négative. Cette charge est compensée par les cations présents dans l'interfeuillet où à la surface.

**Potentiel Zeta (mV)**



**Figure 10. Evolution du potentiel Zeta du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre [67]**

Le nombre de site silanols ionisés augmente avec le pH [7]; ce qui se traduit par une augmentation de la densité de charges négatives. En effet, le potentiel Zeta est négatif pour de faibles concentrations en hydroxyde de calcium, indiquant une charge apparente négative des particules.

Lorsque la concentration en hydroxyde de calcium augmente, la compensation de la charge par les ions calcium devient plus importante, et peut même inverser le signe du potentiel Zeta des particules de C-S-H [7]. Autour de 0.002 mol/L en hydroxyde de calcium le potentiel Zeta est nul, c'est-à-dire que la charge apparente est nulle dans ces conditions d'équilibre. Au-delà de cette valeur, le potentiel Zeta devient positif, et la charge apparente est par conséquent positive.

La simulation du potentiel électrocinétique de la surface des C-S-H par la méthode *Monte Carlo* a permis de montrer que l'inversion de charge est uniquement due à une force électrostatique et non pas à une adsorption spécifique. Dans cette simulation, la charge de surface des nanoparticules de C-S-H, en équilibre avec une solution ionique, est déterminée par le titrage d'un site silanol et des interactions électrostatiques entre toutes les charges explicites à la surface et dans la double couche électrique. Le volume des ions de la double couche est également pris en compte dans les calculs [67].

### c. Modélisation de la surface

A partir des mesures de potentiel zêta, il peut être admis que la structure de la surface des C-S-H soit représentative de la structure du matériau [7, 68]. La structure en feuillets des C-S-H permet d'assimiler la surface des C-S-H à la surface totale des feuillets du C-S-H en négligeant la charge des bords des feuillets [7]. Dans ces conditions, la surface des C-S-H prend également en compte la surface des interfeuillets.

La structure en feuillet des C-S-H et la variation de la stoechiométrie imposée par la sorption d'ions calcium, permettent d'envisager deux descriptions de la surface, indépendamment de la surface externe ou de l'interfeuillet :

- les ions calcium s'adsorbent spécifiquement sur les sites de surface des C-S-H. Les ions calcium sont alors dans la couche de Stern et la surface est définie par la chaîne silicate. Or, nous avons vu précédemment que l'adsorption spécifique du calcium à la surface n'a pas de vrai sens physique. Il s'agit néanmoins d'une approximation couramment utilisée pour alléger le calcul des interactions à la surface des C-S-H, lorsque les charges sont définies comme étant ponctuelles.
- Les ions calcium appartiennent à la structure des C-S-H, et confèrent une charge variable selon leur concentration en solution. La surface est alors composée de sites silanols et des ions calcium qui leurs sont associés.

La différence entre ces deux définitions est la position du plan de la surface. Toutefois, ces deux propositions sont équivalentes dans la perspective de modéliser la charge de surface.

### 3. Aspect textural des C-S-H

#### a. Le gel de C-S-H

Les C-S-H sont reconnus pour avoir une structure proche des argiles, c'est-à-dire une structure lamellaire constituée de feuillets. Powers [5] et [69] ont tout d'abord proposé de considérer les C-S-H comme des particules colloïdales composées de quelques feuillets liés ensemble, à l'image d'une argile. Les C-S-H sont alors un arrangement désordonné de particules liées ensemble par des forces de surface. Il suppose que les pores sont cylindriques. L'eau peut s'immiscer dans les espaces entre les particules et peut circuler à l'intérieur et en dehors de ces espaces. D'autre part, l'eau située entre les feuillets peut être expulsée irréversiblement par un séchage important.

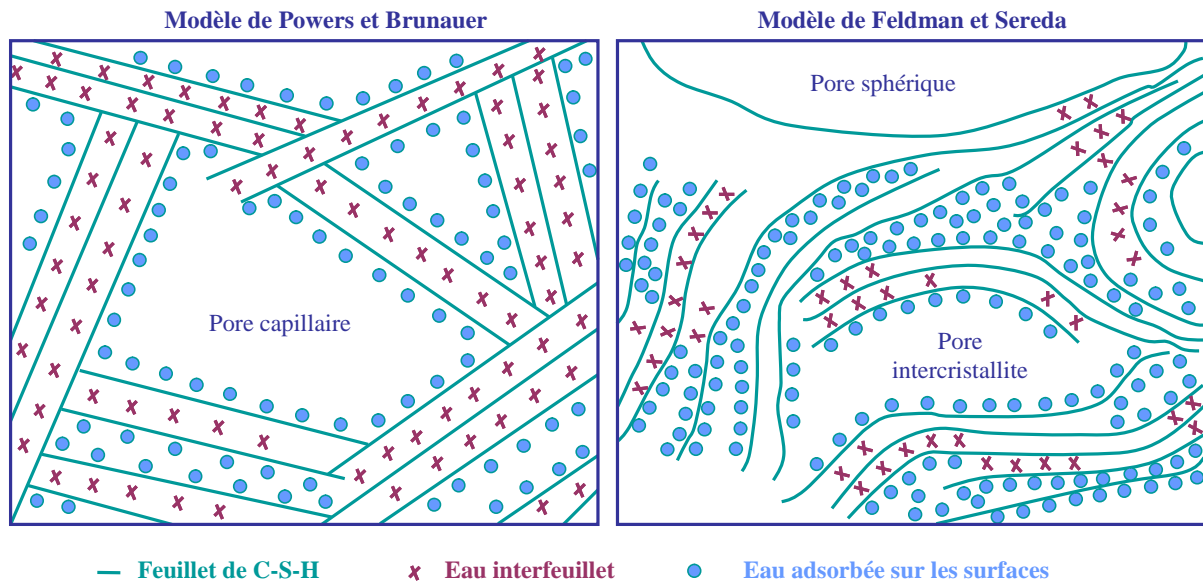


Figure 11. Modèle de Powers et Brunauer et modèle de Feldman et Sereda

Feldman et Sereda considèrent les C-S-H comme une structure qui se développe en un alignement irrégulier et désordonné de simples feuillets, qui peuvent créer des espaces interfeuillets. A l'inverse de Powers, ils considèrent que l'eau peut circuler réversiblement dans les espaces interfeuillets. Les liens entre les feuillets peuvent être considérés comme des contacts solide-solide, des liens intermédiaires entre les forces de Van der Waals et les liaisons covalentes. Le séchage va créer ces liens solide-solide qu'un mouillage ferait partiellement disparaître.

Ce modèle élaboré par Feldman et Sereda est apparu comme le plus élaboré ; il permet de rendre compte de différents comportements macroscopiques du matériau comme par exemple,



les variations de longueur d'une pâte de ciment hydraté au cours de plusieurs cycles de mouillage-séchage.

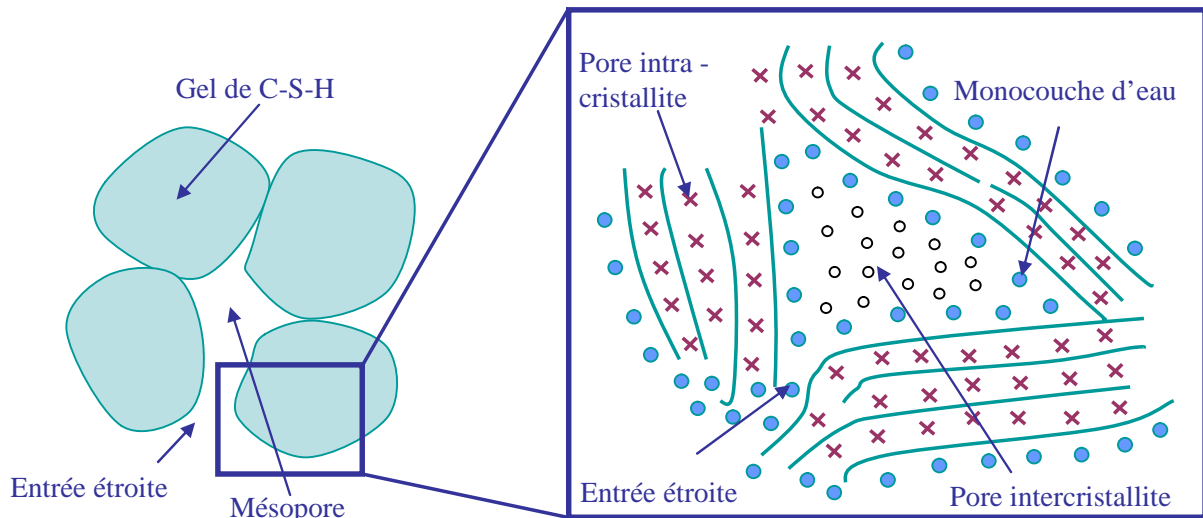


Figure 12. Modèle simplifié des pores dans le gel de C-S-H

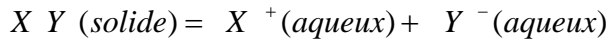
Par la suite, Daimon [70] a fait la synthèse de ces deux modèles en distinguant deux types de pores dans le gel de C-S-H (Figure 12): les mésopores en intergel et les micropores en intragel. Les pores en intragel regroupent les micropores intercrystallites et les micropores intracrystallites *i.e.*, l'espace interfeuillelet. Les pores intercrystallites sont similaires aux micropores décrits par Powers et Brunauer, mais ils pourraient gonfler en présence d'eau. Les pores intracrystallites correspondent à l'espace interfeuillelet décrit par Feldman et Sereda, mais ils ne sont pas aussi bien ordonnés que les minéraux naturels modèles.

Jennings propose un modèle microstructural décrivant quantitativement la surface, la densité et la taille des briques élémentaires. Ce modèle repose sur les précédents travaux, dont la principale particularité est de distinguer deux types de C-S-H : les C-S-H basse densité et les C-S-H haute densité. Il y considère l'assemblage de briques élémentaires sphéroïdales qui flocculent pour former de plus grands édifices bien délimités [71]. Par la suite, il raffinerait ce modèle en considérant ces briques élémentaires comme : des « disques » avec une section transverse de 5nm [72]. Ce modèle textural distingue également une surface externe et une porosité interne qui permet de modéliser la densité des C-S-H sous différentes conditions d'humidité. Les différentes valeurs de la littérature sont alors décrites sans avoir recours à un artefact de calcul. Ce modèle permet également d'affirmer que les changements irréversibles dans le gel de C-S-H dus au séchage, aux variations de température, et au vieillissement, induisent une diminution significative de la porosité intercrystallite.

#### 4. La phase liquide - La solution d'équilibre

##### a. Expression de la solubilité

Dans les systèmes cimentaires, plusieurs réactions de dissolutions et de précipitations peuvent avoir lieu simultanément. De manière simplifiée, pour une unique réaction de dissolution, l'équation chimique est notée :



Où le produit d'activité, propre à un équilibre donné, est défini comme étant :

$$= \frac{a_{X^+} (aqueux) \cdot a_{Y^-} (aqueux)}{a_{X Y} (solide)} \quad \text{avec } a_{X Y} (solide) = 1 \text{ car seul dans sa phase}$$

Cette réaction de dissolution est possible tant que l'énergie libre de dissolution,  $G_{diss} < 0$ , avec :

$$G_{diss} = RT \ln \frac{1}{K}$$

A l'équilibre thermodynamique l'énergie libre  $G_{diss}$  devient égale à zéro, et la constante de solubilité est alors définie comme :

$$K = \frac{a_{X^+} (aqueux)_{(eq)} \cdot a_{Y^-} (aqueux)_{(eq)}}{a_{X Y} (solide)}$$

Le coefficient de sursaturation peut alors être posé comme :

$$= \frac{1}{K}$$

Dans ce cas :

- si  $< 1$ , la solution est sous-saturée par rapport à  $X Y$ ,  $G_{diss} < 0$  le solide se dissout

- si  $>1$ , la solution est sursaturée par rapport à  $X Y$ ,  $G_{diss}>0$  le solide précipite

Les constantes de solubilité permettent de tracer les diagrammes de solubilité qui offrent une meilleure compréhension de l'hydratation du ciment. Ils décrivent la composition de la solution, et permettent ainsi d'estimer la sursaturation et la sous-saturation de la solution vis-à-vis des solides du système. En calculant  $\Delta G_{diss}$ , il est donc possible de connaître les solides qui vont précipiter ou au contraire se dissoudre dans ce système. Le résultat de ce calcul peut être placé sur une courbe de solubilité (Figure 13).

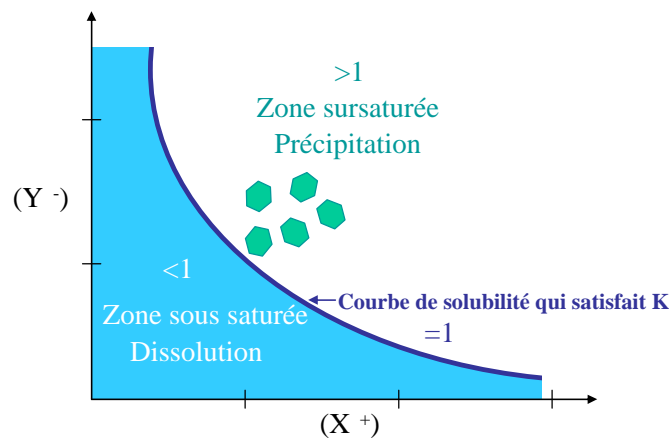
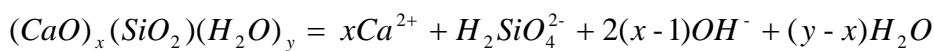


Figure 13. Représentation schématique d'une courbe de solubilité – frontière entre la zone sous saturée et la zone sursaturée

#### b. Solubilité des C-S-H

##### (i) Solubilité dans l'eau pure

La formation des C-S-H résulte de l'équilibre de solubilité suivant [73] :



Le produit de solubilité associé vaut :

$K = (Ca^{2+})^x(H_2SiO_4^{2-})(OH^-)^{2(x-1)}$ ,  $x$  étant une variable il existe une infinité de valeurs pour ce produit de solubilité, induisant une grande complexité dans la description des équilibres mis en jeu.

Expérimentalement, la solubilité correspond à la quantité maximale d'un solide donné qui peut être dissout dans une solution de composition donnée.

Pour les C-S-H, la courbe de solubilité expérimentale et la variation du rapport C/S sont généralement interprétées en considérant l'existence de plusieurs phases de C-S-H. Les premiers à avoir proposé cette hypothèse sont Flint et Wells [19], ils considèrent deux phases ( $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et représentent la courbe de solubilité (fig. ci-dessous) et l'interprètent de la manière suivante :

- Le domaine « CD » de la courbe serait la courbe d'équilibre du gel de silice en présence d'un peu de chaux adsorbée.
- Le domaine « DE » serait la variation de la solubilité de  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Le domaine « EF » représente la courbe de saturation vis-à-vis de  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- D serait le point invariant entre deux solides : le gel de silice,  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et la solution
- E serait le point invariant entre deux solides :  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et la solution
- A partir du point F, le rapport C/S du C-S-H augmente sans discontinuité avec la concentration en hydroxyde de calcium en solution jusqu'à la limite de solubilité de la Portlandite.

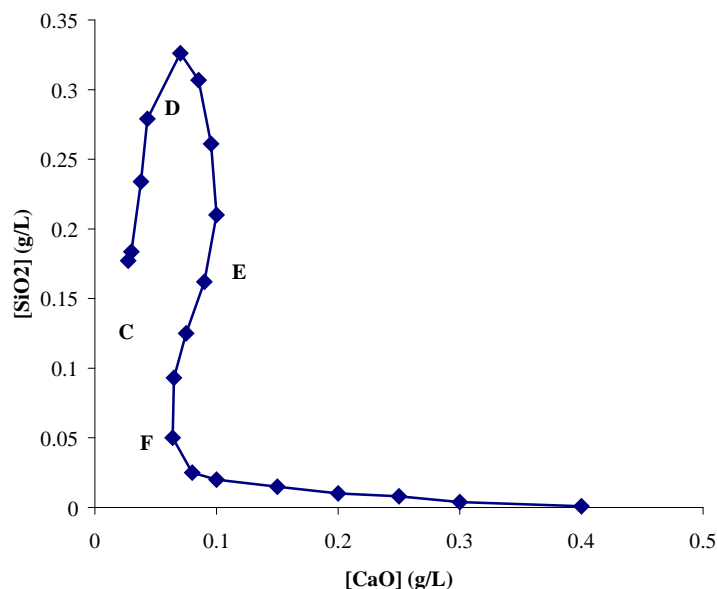


Figure 14. Diagramme d'équilibre du système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  d'après Flint and Wells (1934)

Par la suite différents auteurs sont venus étayer la littérature avec leurs données respectives. Les résultats sont globalement cohérents, et montrent tous une rapide diminution de la concentration en silicium à mesure que la concentration en calcium augmente. Toutefois, une certaine dispersion entre les auteurs se retrouve. D'une part, le choix des réactifs de départ et le rapport L/S peuvent engendrer des problèmes d'équilibre thermodynamique : échantillons multiphasiques ou hors équilibre. D'autre part, les différentes températures d'équilibre, et la variabilité concernant le dosage du silicium pour les très faibles concentrations peuvent expliquer les différences notées.

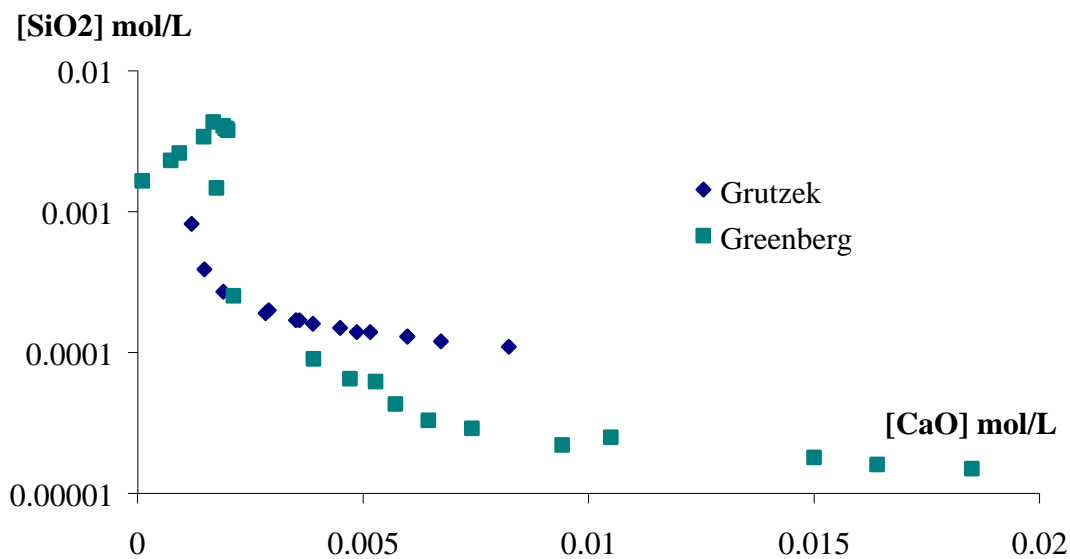


Figure 15. Courbe de solubilité du C-S-H dans le système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  à température ambiante (Grutzek) et à  $25^\circ\text{C}$  (Greenberg)

La description de la composition ionique de la solution d'équilibre des C-S-H est complétée par les valeurs de pH [19, 74, 75]. Il est à noter que le domaine de stabilité des C-S-H se situe dans des conditions de forte basicité, c'est-à-dire un pH supérieur à 10.5 à  $25^\circ\text{C}$  [18, 20].

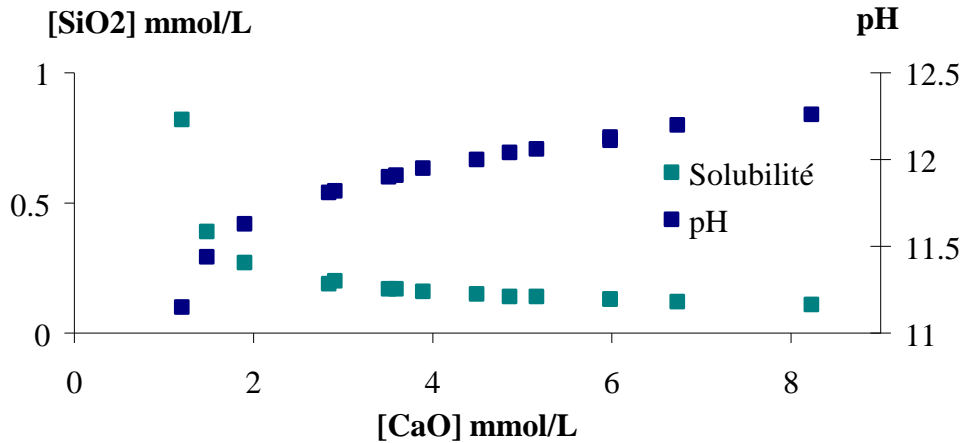


Figure 16. Courbe de solubilité et de pH de suspension de C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium à l'équilibre – [76]

(ii) Influence des électrolytes sur la solubilité

La présence d'électrolyte est de nature à modifier la solubilité des C-S-H [7]. Ainsi, de nombreux travaux se sont attachés à décrire les propriétés des C-S-H en présence d'hydroxydes alcalins, particulièrement NaOH et KOH [77, 78]; plusieurs conclusions parfois contradictoires selon les auteurs ont pu être tirées :

D'après Stade [79], la quantité d'alcalins incorporés dans les C-S-H augmente lorsque :

- le rapport C/S diminue,
- le rayon cationique diminue.

D'après Lognot [37], dans de fortes concentrations en hydroxyde de sodium, le sodium peut substituer tous les ions calcium de l'interfeuille des C-S-H.

D'après la méthode de Taylor [80] qui permet de prédire les concentrations d'alcalins dans la solution des pores d'un ciment, les ions sodium sont mieux liés aux hydrates que les ions potassium.

D'après Hong et Glasser [81], il n'y a aucune sélectivité entre les différents hydroxydes alcalins vis à vis des C-S-H.

Cependant, l'étude du potentiel zêta de C-S-H équilibrés dans des solutions de LiCl, NaCl, et CsCl, montrent une sorption spécifique du césium ; aucune différence de comportement n'est notée entre le lithium et le sodium [66]. L'hypothèse avancée pour expliquer la spécificité du

césium repose sur sa solvation plus faible, et par conséquent sa plus grande affinité pour les surfaces chargées négativement.

c. Modèles thermodynamiques

La modélisation thermodynamique des hydrates du ciment dans leur solution est intéressante car d'une part, comme tout modèle, elle peut permettre de prévoir des résultats qui pourraient être délicats ou fastidieux à obtenir expérimentalement ; d'autre part, elle permet de complètement caractériser des systèmes multiphasiques, ce qui est difficile à réaliser expérimentalement (nécessité de techniques à sondes locales). Dans le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, plusieurs modèles thermodynamiques ont été proposés :

- Greenberg propose de considérer les C-S-H comme une solution solide entre CaH<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> et l'hydroxyde de calcium [82]. A partir des données expérimentales, pour chaque variation de rapport C/S dans les C-S-H, une nouvelle constante de solubilité est établie. Avec cette approche, il pourrait être supposé, que pour un nombre exhaustif de C-S-H de C/S variés, le nombre de constantes soit quasi-infini, i.e. le nombre de phases. Néanmoins, le fait que les valeurs de constantes soient très proches tend à réduire le nombre de phases à considérer et pourrait faire l'objet de simplifications.
- Fuji et Kondo considèrent également les C-S-H comme une solution solide entre un C-S-H de rapport C/S = 0.8 et Ca(OH)<sub>2</sub>. Ils s'appuient sur les équations de Gibbs Duhem (A pression et température constante :  $n_i \cdot d\mu_i = 0$  ou  $n_i$  représente la quantité de matière et  $\mu_i$  représente le potentiel chimique) et les énergies libres de formation du C<sub>3</sub>S, du C<sub>2</sub>S et de l'eau pour déterminer l'énergie libre de réaction d'un C-S-H de rapport C/S=1.7, produit caractéristique de l'hydratation du C<sub>3</sub>S ou du C<sub>2</sub>S. Ce modèle est correct mais il ne permet pas de décrire complètement les C-S-H en terme de structure, de propriété aux interfaces.
- Gartner et Jennings, proposent un modèle thermodynamique qui relie la composition de la phase aqueuse à la stoechiométrie de la phase solide à partir des équations de Gibbs Duhem [83]. Le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O est décrit pour des rapports C/S compris entre 0.5 et 2.0. Un diagramme de potentiel chimique est proposé, ce dernier montre la différence entre les

énergies libre de formation entre les anhydres et les hydrates du système à 25°C. En revanche l'évolution structurale des C-S-H n'est pas décrite.

- Berner adapte la proposition de solution solide des C-S-H avec  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en prenant compte des interprétations proposées par Greenberg sur l'existence de plusieurs phases [greenberg 1964][84]. Il considère une solution solide entre la silice,  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  et la Portlandite. A partir des données de solubilité, il fait les hypothèses que :
  - Le domaine de rapports C/S possibles est divisé en trois régions, et les composés qui constituent le solide sont différents selon les régions : (entre 0 et 1 : silice +  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ , entre 1 et 2.5 : Portlandite +  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ , et au-delà de 2.5 : Portlandite +  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$ )
  - Dans chaque région le solide est supposé être une solution solide entre deux composés se dissolvant congruement.
  - Chaque composé qui se dissout congruement est associé à un produit de solubilité variable qui est fonction du C/S dans le solide.

Avec ces hypothèses, le modèle décrit bien la solution et la composition du solide. Cependant, ce modèle ne permet toujours pas de rendre compte des évolutions structurales du solide et de sa surface.

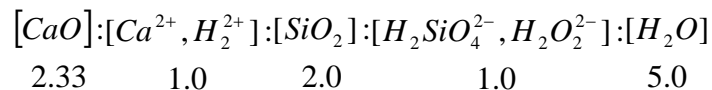
- Glasser propose un modèle thermodynamique à partir des produits de solubilité où les coefficients d'activité sont approximés par l'équation de Debye-Hückel. De manière générale, ce modèle permet de prédire la composition de la solution aqueuse et de la phase solide des gels dont le rapport C/S est compris entre 1.0 et 1.4 [85]. Les C-S-H sont décrits par une composition simplifiée des C-S-H avec formule suivante :  $\text{Ca}_x\text{H}_{6-2x}\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot z\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , en adaptant les modèles précédents [57, 59, 86]. L'hypothèse d'une structure en feuillets avec des dimères de silicates est adoptée. L'eau liée comme groupe hydroxyle est prise en compte, alors que l'eau liée par des liaisons hydrogène est considérée thermodynamiquement équivalente à l'eau de la solution et n'est pas traitée quantitativement. Dans la formule, cette eau est représentée par le terme  $n\text{H}_2\text{O}$ , l'eau de structure restante est donnée en terme de  $x$  et  $z$ . Même si ces valeurs de  $x$  et  $z$  ne sont pas définies explicitement, les exposants contenant ces variables peuvent être évaluées à partir des rapports C/S.

Ce modèle permet de déterminer la solubilité et l'énergie libre de formation des C-S-H dont le rapport C/S est compris entre 1.0 et 1.4. Ce modèle peut donc être vu comme une extension



du modèle de Greenberg et de celui de Fuji et Kondo. En effet, il couvre une plus grande gamme de rapport C/S et permet d'évaluer les données thermodynamiques sans requérir une connaissance complète de la structure et de la composition des C-S-H.

- Kersten propose un modèle thermodynamique qui est décrit à partir d'une solution solide entre  $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}$ , dont la dissolution est supposée congruente avec un unique produit de solubilité, et la Portlandite [87]. Ce modèle permet de prédire la solubilité des C-S-H, mais le principal défaut de ce type de modélisation est qu'il ne décrit pas la structure.
- Thomas et Jennings proposent un modèle thermodynamique à partir du modèle structural et des résultats expérimentaux de Cong et Kirkpatrick [88]. Ils privilégient cependant la disparition de tétraèdres pontants et négligent la disparition de dimères ou de segments de chaînes. Ce modèle permet de connaître la composition et la solubilité du gel de C-S-H en fonction de la composition de la phase aqueuse avec laquelle il est en équilibre. Il permet également de représenter la courbe de solubilité des C-S-H formés par précipitation à partir d'une solution, mais aussi le rapport C/S et le rapport  $Q_2/Q_1$  comme fonction de la concentration en hydroxyde de calcium. Cependant ce modèle nécessite 5 sous-réseaux avec des nombres de sites arbitraires pour décrire la structure de l'ensemble du domaine des C-S-H, et par conséquent toutes les données simulées.



Les 5 sous réseaux du modèle de solution solide des C-S-H de Thomas [88]

A partir de ces sous réseaux, il obtient 4 corps purs avec des rapports C/S de : 1.11, 1.67 0.78, et 1.165 couvrant un domaine  $0.78 < \text{C/S} < 1.67$ .

Cependant, les simulations concernant d'une part l'augmentation du rapport C/S pour des concentrations en hydroxyde de calcium supérieures à 16 mmol/L et d'autre part l'augmentation du facteur Q (où Q représente le rapport entre le nombre de tétraèdres de silice  $Q_1$  à tous les tétraèdres de silice  $Q_2, Q_3, \dots$  ;  $Q=1$  signifie qu'il n'y a que des dimères) avec le rapport C/S, démontrent la difficulté de décrire l'ensemble du domaine d'existence des C-S-H avec une seule phase.

• Kulik propose un modèle thermodynamique de type solution solide à partir du modèle de composition et de structure établi par Richardson et Groves [89]. Le principal objectif de ce modèle est de réutiliser les informations structurales comme la longueur de chaîne moyenne. Il traduit ces informations à travers le concept de site sous-réseau en déterminant le nombre et la stœchiométrie des corps purs. L'autre objectif de ce modèle est de rendre le modèle solution solide plus cohérent et de rendre compte de la teneur en eau et de la densité des C-S-H. Le modèle de solution solide ternaire est dérivé du modèle solution solide quaternaire qui est cohérent avec le modèle structural de Richardson et Groves, ils contiennent respectivement trois et quatre corps purs. Il suppose d'une part que tous les sites d'hydroxyde de calcium sont vacants ; ce qui est traduit par la suppression des corps purs similaires à la jennite dans ce modèle. Il ajoute d'autre part un corps pur pentamérique « fictif » de rapport C/S=1 qui est similaire à une tobermorite dont l'interfeuillelet serait complètement occupé par des ions  $Ca^{2+}$ . Ce composé est introduit pour représenter un composé ordonné intermédiaire. Il obtient donc une solution solide entre les trois corps purs suivants :

Corps pur	Formule générale	Longueur de chaîne	LogK
Tobermorite	$(CaO)_2(SiO_2)_3(H_2O)_5$	infinie	-12.20
Composé pentamérique	$(CaO)_{2.5}(SiO_2)_{2.5}(H_2O)_5$	5	-13.74
Composé dimérique	$(CaO)_3(SiO_2)_2(H_2O)_5$	2	-12.03

**Tableau 2. Paramètres du modèle idéal de solution solide CSH3T, normalisé pour 3 sites tétraédriques [89]**

Toutefois pour couvrir l'ensemble du domaine des C-S-H, l'utilisation de ce type de modèle implique de jongler entre deux modèles différents : le modèle CSHQ et le modèle CSH3T SS décrits par Kulik.

Par ailleurs, ce modèle ne rend pas compte de la chimie de surface des particules de C-S-H, et donc pas des propriétés interfaciales des C-S-H qui sont importantes.

• Nonat et Lecoq [60-62], puis Courault [25], proposent un modèle thermodynamique légèrement différent des précédents qui prend en compte l'évolution sur une gamme de 0.66 à 2. Le modèle repose sur des données à l'équilibre obtenu par des mélanges chaux-silice ou par du  $C_3S$  complètement hydraté à une concentration en chaux maintenue constante. A partir des données expérimentales trois différents types de C-S-H sont proposés :

- C-S-H( ) :  $0.66 < C/S < 1$
- C-S-H( ) :  $1 < C/S < 1.5$
- C-S-H( ) :  $1.7 < C/S < 2$

Par la suite, Nonat et Courault proposent un modèle thermodynamique pour les C-S-H de rapport C/S compris entre 1 et 1.5 qui rend compte de la composition ionique de la solution d'équilibre, de l'augmentation du rapport C/S et la diminution de la longueur de chaîne lorsque la concentration en hydroxyde de calcium augmente [90]. Par ailleurs, ce modèle respecte les résultats expérimentaux en termes de charge de surface : le point isoélectrique des C-S-H est autour de 2 mmol/L en hydroxyde de calcium. Il impose également une structure « dreierketten » avec une longueur de chaîne pas plus courte que le dimère. Ce modèle a l'avantage de rendre compte des propriétés de surfaces des C-S-H. En effet, ceux-ci développent une surface spécifique importante, avec une structure similaire aux argiles [33].

#### d. Comparaison des modèles thermodynamiques

La dissolution incongruente des C-S-H empêche la description de la solubilité par une seule constante de manière simple. Ainsi, les premiers travaux ont abouti sur des modèles avec plusieurs constantes de solubilité en fonction de la composition de la solution ou de celle du solide. Pour une composition donnée, une constante de solubilité propre pourrait être calculée. Berner propose ainsi un modèle où le produit de solubilité est fonction du C/S et varie donc continûment. Greenberg propose également différentes constantes pour différents C/S, mais il montre également que la variation de cette constante avec le C/S n'est pas linéaire et est relativement négligeable.

Par ailleurs, de nombreux auteurs proposent une description thermodynamique des C-S-H avec une solution solide entre plusieurs composés dont la dissolution est congruente : généralement un composé de type  $\text{CaH}_2\text{SiO}_4$  avec de la silice et/ou de la Portlandite.

Fuji et Kondo proposent un modèle qui s'attache particulièrement à décrire la thermodynamique des hydrates d'un ciment ordinaire. Leur modèle est posé à partir d'une solution solide entre les C-S-H et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Même si cette approche reste limitée, elle est reprise et adaptée par plusieurs auteurs [83-85, 87] afin de déterminer la solubilité sur une plus grande gamme de composition. L'ensemble de ces modèles permet de décrire plutôt bien

la composition de la phase liquide et de la phase solide, mais ils ne tiennent pas compte de la structure des C-S-H et n'en rendent donc pas compte. En effet, dans la partie structurale, nous avons vu que les domaines de Portlandite n'existent pas dans les C-S-H. Par conséquent, même si la description des données thermodynamiques à partir de ces modèles est correcte, ces derniers ne reposent pas sur une structure cristallographique réelle.

Pour se dégager de ce paradoxe, la plupart des modèles thermodynamiques désormais proposés sont contraints par des modèles structuraux précis et rendent compte de l'évolution de la structure [62, 88, 89].

Le modèle de Thomas repose sur des considérations structurales arbitraires qui ne permettent finalement pas de rendre compte de l'évolution structurale des C-S-H en considérant une phase unique.

Les modèles de Kulik et Nonat bien qu'à première vue différents, convergent vers la même conclusion thermodynamique. Kulik propose une solution solide entre trois constituants : la tobermorite et deux constituants qui s'apparentent à une tobermorite sur laquelle tous les tétraèdres pontants auraient été supprimés ou exactement la moitié, pour obtenir respectivement un composé dimérique et un composé pentamérique. Cette hypothèse de modélisation rejoint la proposition de Nonat de considérer trois phases sur le domaine de rapport C/S compris entre 0.66 et 2. En effet, la création de différents sous-ensembles démontre l'impossibilité de décrire la solubilité par une seule phase.

La particularité du modèle de Nonat est qu'il soit construit sur la base de réactions de surfaces en équilibre avec la solution. Ce choix est étayé par l'importante surface spécifique des C-S-H qui peut être décomposée comme une surface externe plus une surface interfeuillet, avec l'hypothèse que la réactivité de ces deux types de surface soit identique. L'avantage de ce modèle est qu'il peut être développé pour décrire l'incorporation d'aluminium ou la sorption des alcalins à la surface des C-S-H, ce que ne permet vraisemblablement pas de faire le modèle de Kulik. En effet, Kulik ne rend compte d'aucune propriété interfaciale. Ainsi, dans notre travail, nous reprendrons le modèle thermodynamique de Nonat comme base à développer.

## 5. Preuves expérimentales de transitions de phases

### a. Preuves thermodynamiques

L'impossibilité de décrire la solubilité par un unique produit de solubilité est un argument théorique en faveur de l'existence de plusieurs phases C-S-H. En effet, différentes preuves expérimentales tendent à confirmer cette affirmation :

De nombreux auteurs ont relevé une asymptote verticale entre 2 et 4 mmol/L et de 20 mmol/L en hydroxyde de calcium sur les courbes décrivant le rapport C/S [24, 75, 91-94]. Pour une concentration en chaux presque constante, une variation significative de la stoechiométrie de la phase solide est donc mise en évidence. Ce comportement peut être interprété comme la coexistence de deux phases distinctes. En considérant que ces deux phases possèdent une stoechiométrie différentes, lorsque pour une concentration donnée, la variation de la proportion de l'une par rapport à l'autre se traduit alors par une asymptote verticale [75]. Ces zones verticales sont donc caractéristiques de points invariants indiquant la présence de deux phases solides en équilibre avec la solution [91].

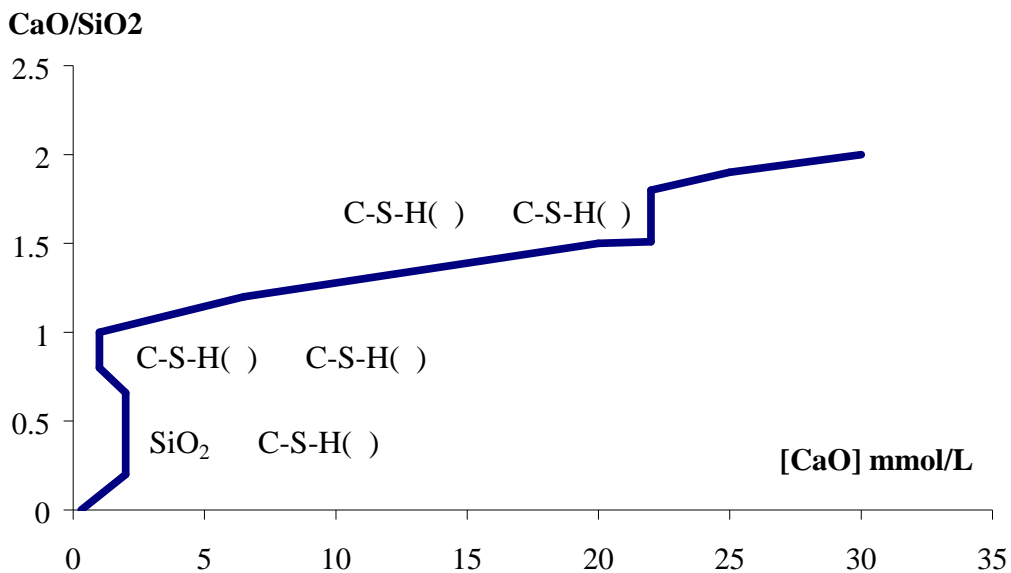


Figure 17. Schéma représentant la variation du rapport C/S des C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution d'équilibre. Les zones verticales correspondent aux points invariants entre deux phases solides en solution d'après Lecoq [92].

Plus récemment, Lecoq propose l'existence de trois phases de C-S-H, qu'il note à partir du rapport C/S de l'hydrate en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution d'équilibre [92] – figure 7:

- C-S-H( ) :  $0.66 < C/S < 1$  - en solution  $1\text{mmol/L} < [\text{CaO}] < 2\text{mmol/L}$
- C-S-H( ) :  $1 < C/S < 1.5$  - en solution  $2\text{mmol/L} < [\text{CaO}] < 20\text{mmol/L}$
- C-S-H( ) :  $C/S > 1.5$  - en solution  $20\text{mmol/L} < [\text{CaO}] < 30\text{mmol/L}$

Il apparaît clairement que la stœchiométrie du C-S-H ne varie pas linéairement selon l'évolution schématique proposée par Lecoq (Figure 17).

Dans le ciment, le rapport C/S moyen est de 1.7 ce qui correspond à un C-S-H( ). Or, le domaine d'existence du C-S-H( ) correspond également au domaine de sursaturation de la Portlandite. Toutefois, Lecoq a réalisé la synthèse de C-S-H( ) pur en hydratant complètement du C<sub>3</sub>S dans des solutions de concentrations maintenues constantes [92]; et démontrant ainsi l'existence d'un point invariant entre le C-S-H( ) et le C-S-H( ).

#### b. Preuves cristallographiques et spectroscopiques

De nombreux auteurs ont vérifié l'évolution du paramètre de maille  $c' = c/2$ , mesuré à partir de la raie 002, qui correspond à la distance entre les plans de calcium (Fig.18) [28, 58, 95, 96]. Tous montrent une diminution globale de cette distance avec le rapport C/S, avec en particulier une chute pour des rapports C/S autour de 1 et un plateau au-delà de cette valeur. Ce changement brutal dans la maille constitue un indice notable de l'existence de différentes phases de C-S-H.

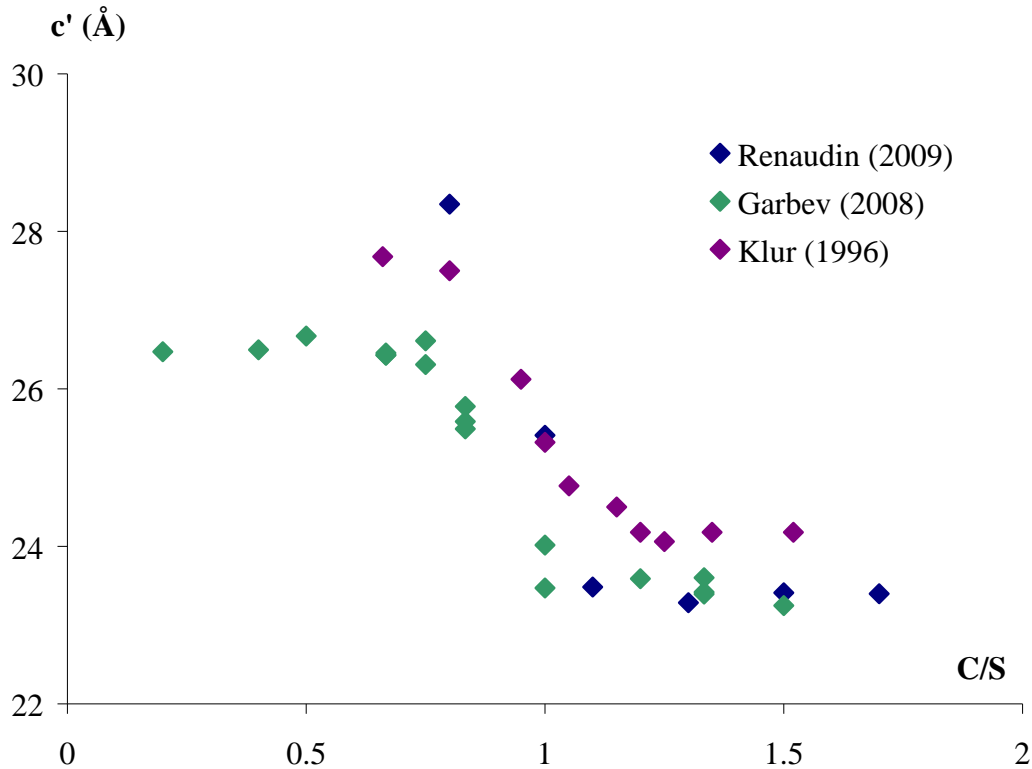


Figure 18. Variation du paramètre de maille  $c'$  en fonction du rapport C/S d'après les données de [28, 58, 95, 96]

Des variations brutales dans la structure des C-S-H sont mises en évidence par la RMN du  $^{29}\text{Si}$  et du  $^1\text{H}$  :

- Le changement notable dans la distribution de population des sites  $Q_1$  et  $Q_2$ , couplée à des mesures de pH, montre l'existence d'une transition de phase entre la silice et les C-S-H puis entre deux types de C-S-H pour des rapports C/S compris entre 1.0 et 1.1 [20, 58].
- Les positions des raies  $Q_2$  et  $Q_1$  connaissent également une variation soudaine du déplacement chimique pour un C/S égal à 1.0 est un élément en faveur d'une transition de phase [58].
- L'apparition d'un site de silicium supplémentaire noté  $Q_{1p}$ , associé aux atomes de silicium de fin de chaîne liés à des ions calcium dans l'interfeuillet à partir d'un C/S égal à 1.0 est un indice de modification de structure [58].
- Une variation brutale de temps de relaxation des protons lorsque le C/S des C-S-H dépasse la valeur de 1.0 est un indice supplémentaire de changement de structure [58].

La spectroscopie Raman confirme l'existence de cette transition pour un C/S égal à 1 :

- pour les C/S inférieurs à 1.0 les silicates  $Q_2$  sont largement majoritaires
- pour les C/S supérieurs à 1.0 les silicates  $Q_1$  sont majoritaires.

Le changement relativement brutal de la répartition des  $Q_2$  par rapport aux  $Q_1$  est également interprété comme un changement de phase.

Toutes ces données montrent une modification significative de la structure pour des C-S-H dont le rapport C/S est voisin de 1.0.

### C. Conclusion

Nous avons exposé dans cette partie les différents modèles structuraux et thermodynamiques qui existent pour décrire les C-S-H. Les modèles thermodynamiques les plus raffinés, décrivent également l'évolution de la structure et des propriétés de surfaces, mais ils restent limités à certaines stoechiométries et compositions. Ces modèles négligent également l'incorporation d'aluminium dans les C-S-H.

L'objectif de ce travail est alors de proposer un modèle thermodynamique qui rende compte à la fois de la solubilité, de l'incorporation d'aluminium, de l'évolution de la structure et des propriétés de surface avec des hypothèses de calcul raisonnées sur l'ensemble du domaine de stabilité des C-S-H.

En effet, de par la nature même des C-S-H, qui peuvent être représentés comme des disques dont la réactivité de surface est importante, il paraît plus approprié de construire un modèle thermodynamique où les propriétés de surface sont prises en compte. De plus, la structure feuilletée des C-S-H suggère que la surface à prendre en compte est celle développée par la surface externe mais également la surface interne des interfeuilletts.

Les résultats expérimentaux obtenus, en RMN du  $^{29}\text{Si}$  notamment, permettent de postuler raisonnablement de l'existence de trois phases C-S-H. Il convient alors d'établir trois produits de solubilité distincts dont les composés sont différents. Ces composés doivent toutefois rester cohérent avec une structure de type tobermorite, où le nombre de silicium vaut  $3n-1$ . L'évolution de cette structure est alors gouvernée par la disparition des tétraèdres pontants et par l'insertion d'ions calcium dans la majorité des sites cristallographiques de l'interfeuillet sur un composé élémentaire. Ce modèle de structure est celui proposé par Nonat, et il est étayé par plusieurs résultats expérimentaux. De plus, cette description par des composés



élémentaires, sur lesquels interviennent plusieurs réactions pour former de plus grands édifices, est compatible avec le modèle textural proposé par Jennings [72].

Les propriétés interfaciales devraient être décrites en toute rigueur par des interactions électrostatiques, notamment pour la surcompensation des ions calcium. Néanmoins, nous approximerons ces interactions par une adsorption spécifique, une réaction de complexation, afin de simplifier le modèle.

L'avantage d'une description thermodynamique par la surface est de pouvoir intégrer les interactions avec des électrolytes plus complexes et prendre en compte l'insertion d'aluminium dans la structure.

## **Chapitre II. Méthodologie – méthodes expérimentales – synthèses**

Le principal objectif est d'étudier des systèmes modèles à l'équilibre, c'est-à-dire au terme de leur évolution dans des conditions contrôlées. Dans cette perspective, la synthèse de phases hydratées pures est une nécessité. Par ailleurs, le choix des réactifs apparaît comme essentiel à l'obtention d'un état d'équilibre dans un temps raisonnable. Dès lors différentes méthodes de synthèse ont été explorées afin d'obtenir les résultats expérimentaux les plus satisfaisants dans le temps imparti. Cependant la méthodologie globale peut se résumer en différentes étapes clés :

- A. Mélange des réactifs (solide ou liquide) – maturation et homogénéisation à température constante
- B. Séparation des phases solide et liquide après obtention supposée de l'équilibre
- C. Analyse complète de la solution d'équilibre par ICP-OES et pHmétrie
- D. Mesure du potentiel Zêta des hydrates par électrophorèse acoustique
- E. Identification des phases solides cristallisées en présence par diffraction des rayons X
- F. Vérification de l'homogénéité des échantillons par MET
- G. Vérification de la stoechiométrie des hydrates par fusion alcaline
- H. Confirmation des assemblages de phases obtenus et des concentrations à l'équilibre avec les données thermodynamiques disponibles par simulation

### **A. Mélange des réactifs (solide ou liquide) – maturation et homogénéisation à température constante**

#### **1. Choix des réactifs**

Dans le sous-système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , les C-S-H ont principalement été synthétisés à partir de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{CaO}$ , dans de l'eau pure ou dans une solution d'électrolytes.

Dans le sous-système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ , l'aluminium a été introduit sous forme d'aluminate de calcium CA, de katoïte ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ), ou d'une solution aqueuse filtrée d'aluminate tricalcique  $\text{C}_3\text{A}$ .

Dans toutes les expériences, la silice utilisée est de la silice Aerosil 200, Evonik industries, fumée hydrophile, amorphe obtenue par précipitation dont la surface spécifique est de

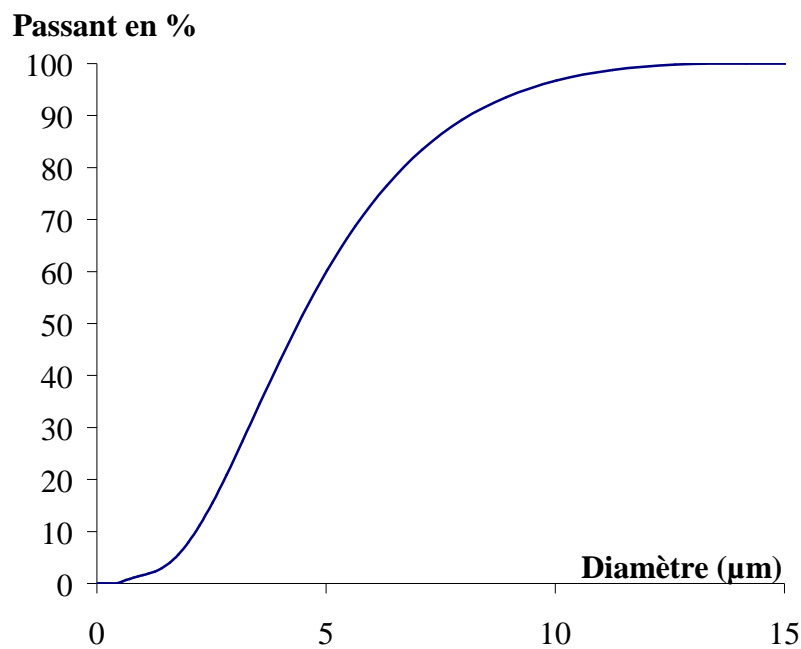
230 m<sup>2</sup>/g (mesurée par BET) et dont la taille moyenne de particule est de 12nm. L'importante surface spécifique confère à cette silice une forte réactivité.

La chaux utilisée est obtenue par décarbonatation à 1000°C pendant 3 heures de carbonate de calcium, pur à 99.9%, Aldrich.

L'eau utilisée est systématiquement distillée et permutée en passant dans différents filtres et échangeur d'ions par un système milli Q.

Les électrolytes ont été produits à partir d'eau déminéralisée et de différents sels (LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, RbNO<sub>3</sub>, CsNO<sub>3</sub>) purs à 99.9%, Aldrich étuvés à 120°C.

Le C<sub>3</sub>S, le CA et le C<sub>3</sub>A ont été synthétisés au Laboratoire Central de Recherche de Lafarge. La katoïte est obtenue par hydratation du même C<sub>3</sub>A. Le C<sub>3</sub>S utilisé est de taille micrométrique comme en atteste l'analyse granulométrique avec un diamètre médian de 4.4µm (Figure 19)



**Figure 19. Analyse granulométrique exprimée avec le cumul passant en % en fonction du diamètre d'une particule supposée sphéroïdale**

Le choix d'un C<sub>3</sub>S dont le diamètre des grains est le plus faible possible est important, car il apparaît que plus le diamètre initial des grains est faible plus l'hydratation complète du C<sub>3</sub>S est obtenue rapidement [61].

## 2. Mode opératoire des synthèses

Les différentes synthèses ont été réalisées en définissant le rapport liquide sur solide des suspensions, le mode d'agitation et la température de synthèse afin d'obtenir des échantillons homogènes et représentatifs des systèmes étudiés. Le choix d'un rapport liquide sur solide élevé (supérieur à 10), noté L/S, permet une synthèse en suspension favorisant l'homogénéité du produit et garantissant une quantité de produit suffisante pour les diverses caractérisations du solide, et la réutilisation éventuelle de ces solides comme précurseurs d'autres synthèses.

Les échantillons ont principalement été maturés et homogénéisés au minimum 4 semaines sur une table agitatrice orbitale dans une chambre thermostatée à 25°C pour assurer l'obtention de l'équilibre thermodynamique du mélange.

Plusieurs méthodes expérimentales ont été explorées selon la phase pure hydratée désirée ; les conditions spécifiques à certaines synthèses seront spécifiées ci-dessous.

### a. Silice en solution de chaux

Les échantillons sont synthétisés à partir de silice (2.4g) et de solutions de chaux de concentrations préalablement déterminées afin de balayer la plus grande gamme de concentration possible, c'est-à-dire entre 0 et 1 mmol/L de CaO dans 250mL d'eau distillée permutée.

### b. Les C-S-H avec une solution d'hydratation sous saturée par rapport à la solubilité de la Portlandite

Les C-S-H ont été synthétisés par dissolution de chaux et de silice. Les réactifs ont été mélangés de telle façon à balayer des rapports molaires C/S compris entre 0.66 et 1.85. 5 g de réactifs ont été introduits dans un volume d'eau permutée distillée de 250mL, soit un rapport  $L/S = 50$ .

c. Synthèse de C-S-H en présence d'électrolytes

Les C-S-H en présence d'électrolytes sont synthétisés selon le même mode opératoire que des C-S-H sans électrolyte. Cependant les sels constitutifs de l'électrolyte étudié ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$ ) sont ajoutés initialement à l'eau permutée distillée.

d. Les C-S-H avec une solution d'hydratation sursaturée par rapport à la Portlandite

(i) *Problématique*

Nous appellerons dans cette partie le C-S-H sursaturé par rapport à la Portlandite C-S-H( ). La synthèse de C-S-H( ) pur s'avère plus compliquée que celle de C-S-H dont la concentration en chaux à l'équilibre est inférieure à la solubilité de la Portlandite. En effet, le C-S-H( ) n'existe que dans un domaine métastable sursaturé par rapport à la Portlandite. Le seul moyen connu pour obtenir des C-S-H( ) est de mettre des silicates de calcium anhydre ( $\text{C}_2\text{S}$  ou  $\text{C}_3\text{S}$ ) dans une solution d'hydratation. Cependant, sur des temps de réactions importants, la Portlandite précipite et un mélange de C-S-H et de Portlandite est alors obtenu. Or pour notre modèle thermodynamique, l'obtention d'une phase pure est indispensable. Ainsi, les différentes voies de synthèses pour parvenir à un C-S-H( ) sont à confronter. Plusieurs protocoles ont donc été explorés, mais dans tous les cas les synthèses ont été réalisées à partir de précurseurs de type C-S-H sous-saturés par rapport à la solubilité de la Portlandite et mis en contact avec du  $\text{C}_3\text{S}$ . Il s'agit donc de synthétiser préalablement des C-S-H de rapport C/S = 1.42. Ces C-S-H sont ensuite rééquilibrés selon différents procédés afin d'obtenir l'état d'équilibre recherché :

(ii) *Par ajout progressif de  $\text{C}_3\text{S}$*

Le C-S-H précurseur est synthétisé avec un rapport final L/S = 830 en tenant compte de la solubilité du C-S-H (414mg de CaO et 107mg de  $\text{SiO}_2$ ). Dès que l'équilibre est atteint, de petites quantités de  $\text{C}_3\text{S}$  (entre 25 et 50mg) sont incorporées à intervalles de temps réguliers (1 semaine) afin que la dissolution et l'hydratation du  $\text{C}_3\text{S}$  soient complètes. L'objectif est ainsi d'augmenter progressivement le C/S dans les C-S-H. Le choix d'un fort rapport L/S est lié au

fait que la sursaturation en calcium dans ces conditions n'atteint pas la sursaturation maximale de la Portlandite ; ce qui le cas échéant provoquerait sa précipitation instantanée.

(iii) *Par diffusion d'une solution riche en ions calcium.*

Cette solution est issue de la dissolution de C<sub>3</sub>S et est séparée des précurseurs par une membrane de dialyse afin d'obtenir des C-S-H purs. Le maintien de la concentration d'équilibre en calcium recherchée est assuré par un système de rétrocontrôle.

Le rétrocontrôle est établi à partir de la conductivité électrique de la solution. Initialement la conductivité électrique peut s'écrire comme :

$$= \kappa_{Ca} (Ca^{2+}) + \kappa_{HO} (HO^-) + \kappa_{H_2SiO_4} (H_2SiO_4^2) + \kappa_{H_3SiO_4} (H_3SiO_4^-).$$

où  $\kappa_{Ca}$ ,  $\kappa_{HO}$ ,  $\kappa_{H_2SiO_4}$  et  $\kappa_{H_3SiO_4}$  sont les conductivités molaires ioniques équivalentes de  $Ca^{2+}$ ,  $HO^-$ ,  $H_2SiO_4^2$  et de  $H_3SiO_4^-$  à 25°C. Dans des solutions diluées, l'activité ionique d'une espèce peut être assimilée à sa concentration ionique en première approximation. Ainsi, d'après l'électroneutralité d'une solution, la relation précédente peut être exprimée comme :

$$2[Ca^{2+}] = [HO^-] + [H_2SiO_4^2] + [H_3SiO_4^-]$$

Or, pour des C-S-H de fort rapport C/S (c'est-à-dire de forte concentration en calcium), les concentrations des espèces silicatées sont très négligeables par rapport aux ions calcium et aux hydroxydes (voir chapitre bibliographique). La neutralité de la solution peut donc se résumer par la relation :

$$2[Ca^{2+}] = [HO^-]$$

Et l'expression de la conductivité électrique devient:

$$\kappa_{Ca} [Ca^{2+}] + 2 \kappa_{HO} [Ca^{2+}] = (\kappa_{Ca} + 2 \kappa_{HO}) [Ca^{2+}]$$

La conductivité électrique de la solution est alors directement proportionnelle à la concentration en calcium de la solution, et permet la régulation de la concentration en calcium par le montage. Les mesures expérimentales de la conductivité en fonction de la concentration en calcium vérifient cette relation :

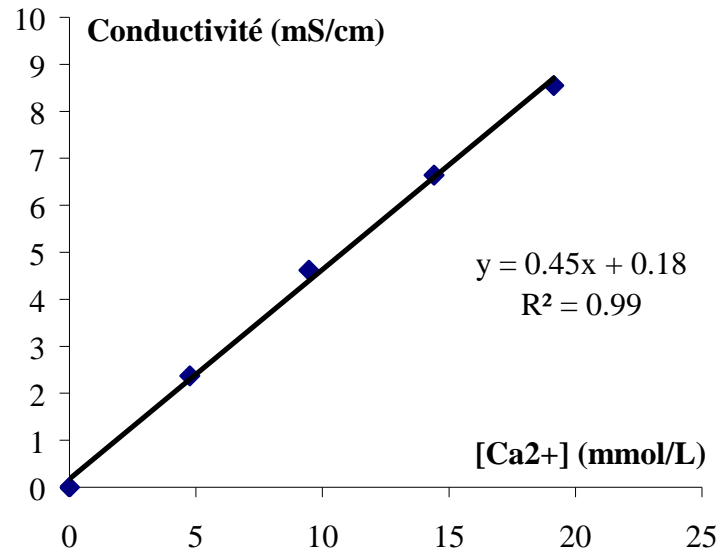


Figure 20. Mesures expérimentales à 25°C de la conductivité électrique en fonction de la concentration en ions calcium à partir de différentes solutions dosées d'hydroxyde de calcium

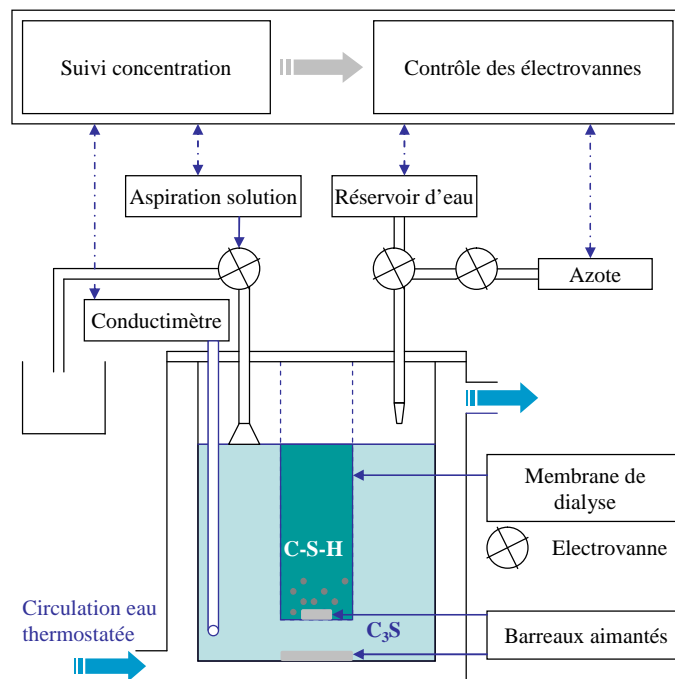


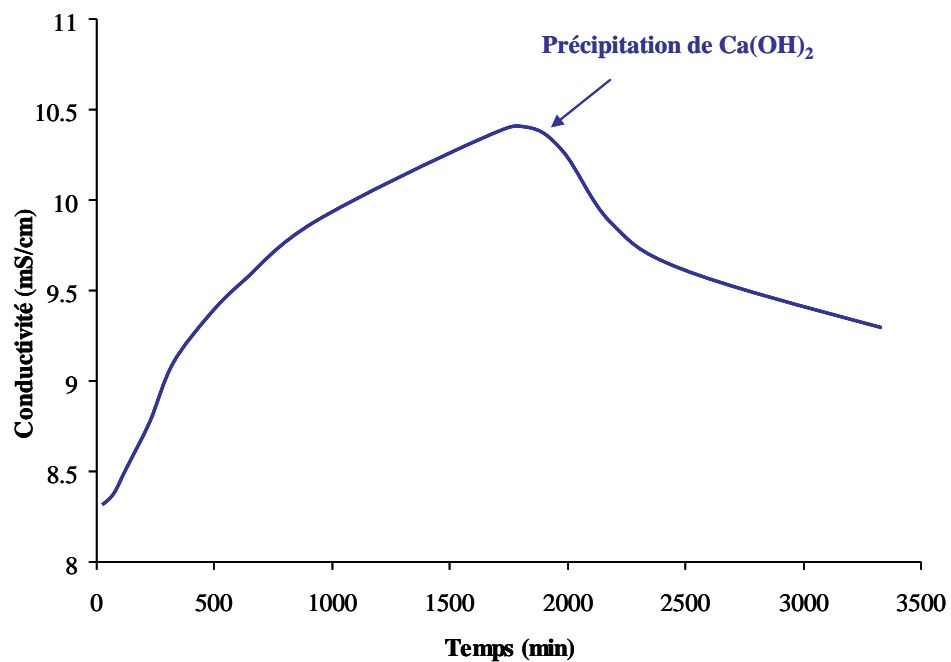
Figure 21. Schéma de principe du montage de concentration contrôlée à travers une membrane de dialyse



Le principe de l'expérience est de séparer les deux suspensions dans un même réacteur par une membrane dialyse. Le réacteur est thermostaté à 25°C et l'agitation des deux suspensions est assurée par deux barreaux magnétiques. L'expérience se déroule sous un flux d'azote pour éviter la précipitation de carbonate de calcium au contact de l'atmosphère (Figure 21).

La suspension de C-S-H a été synthétisée de manière à avoir un C/S proche de 1.4 et un L/S proche de 50.

La suspension à l'extérieur de la membrane est produite à partir d'une solution filtrée de chaux saturée à laquelle du C<sub>3</sub>S est rajouté pour augmenter la concentration en calcium. En effet, lorsque le C<sub>3</sub>S se dissout et libère des ions calcium, seule une partie participe à la formation de C-S-H (processus de germination – croissance [97]); la concentration en ions calcium est donc rapidement en excès et augmente jusqu'à atteindre la sursaturation maximale de la Portlandite qui tend à baisser cette concentration en calcium jusqu'à une valeur d'équilibre (Figure 22).



**Figure 22. Evolution de la conductivité d'une suspension de C<sub>3</sub>S hydraté dans une solution saturée par rapport à la Portlandite**

Dans ces conditions, la membrane permet la diffusion ionique entre les deux suspensions. La suspension de C<sub>3</sub>S en excès de calcium sert de réservoir afin d'enrichir la suspension de C-S-H à une vitesse limitée par la diffusion à travers la membrane (Figure 23).

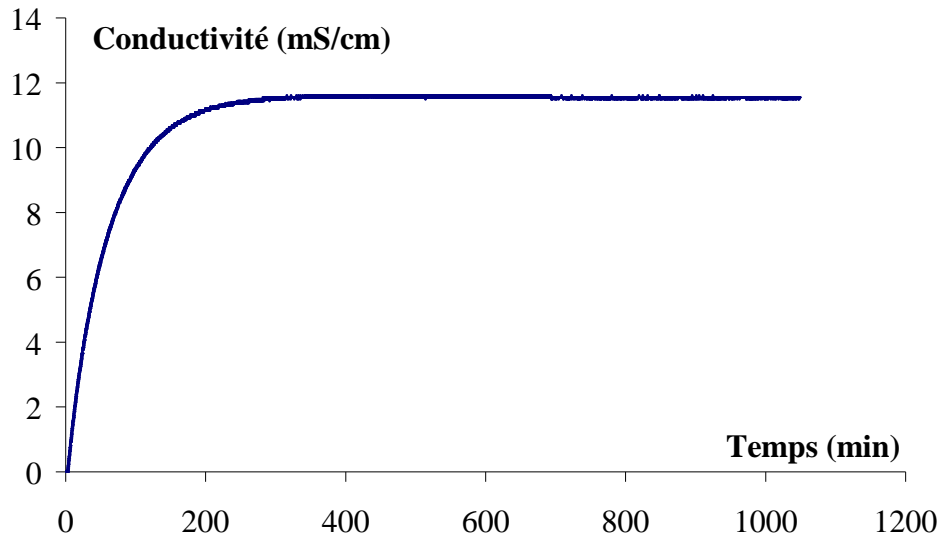


Figure 23. Diffusion d'une solution de KCl à 0.1 mol/L jusqu'à l'équilibre à 25°C

Les ions calcium libérés dans la suspension de  $C_3S$  diffusent à travers la membrane afin d'équilibrer leur potentiel chimique avec la suspension de C-S-H purs ; les C-S-H se rééquilibrent alors avec la solution enrichie en ions calcium. Ainsi, dans des conditions expérimentales inférieures à la sursaturation maximale, l'enrichissement en calcium conduit à la formation de C-S-H( ) pur sans traces de  $C_3S$  et sans Portlandite.

La régulation s'appuie sur l'acquisition de la conductivité par un conductimètre (CDM210 Tacussel) dans la suspension de  $C_3S$ . Par le biais d'une carte d'acquisition, les mesures sont comparées à la valeur de consigne qui correspond à la concentration en calcium choisie. En réponse, le dispositif active simultanément plusieurs électrovannes afin de rajouter de l'eau permutée afin d'abaisser la concentration si nécessaire, ou afin de maintenir le flux d'azote si la valeur consigne n'est pas atteinte.

*(iv) Avec des germes de C-S-H stabilisés par un polymère*

Les synthèses de C-S-H( ) ont été effectuées à partir de  $C_3S$  et d'une solution commerciale de germes de C-S-H stabilisés suivant la technologie Xseed développée par BASF.

La solution commerciale est principalement composée de polymères et de C-S-H synthétisés à partir de métrasilicate de sodium. Elle agit comme un accélérateur d'hydratation pour le  $C_3S$

en offrant une surface de croissance supplémentaire et préférentielle grâce aux germes de C-S-H. Pour notre modèle thermodynamique le sodium doit impérativement être éliminé. Le sodium a donc été lavé par plusieurs étapes successives dans des bains de chaux concentrée. La suspension est placée dans une membrane dialyse et scellée avant d'être introduite dans le bain de chaux. Le bain est alors placé sur une table orbitale pendant 3 jours. Un prélèvement est alors effectué sur le bain pour doser la concentration en sodium. Le bain est alors remplacé et ce processus est répété jusqu'à obtenir une concentration en sodium négligeable.

L'action combinée du polymère et des germes de C-S-H présents dans la suspension commerciale empêche la formation d'une barrière de C-S-H autour des grains de  $C_3S$  qui ralentit la dissolution. Cette méthode offre donc la possibilité d'hydrater complètement et rapidement le  $C_3S$  introduit.

La suspension commerciale et le  $C_3S$  sont introduits dans un volume donné d'une solution de chaux saturée filtrée. La concentration finale en calcium est rétrocontrôlée par un montage identique à celui développé pour le montage avec diffusion de calcium à travers une membrane. Ainsi, pour maintenir la concentration en calcium à la valeur de consigne, le volume d'eau permutée ajouté est connu. Mais contrairement au protocole par membrane, ce montage permet de connaître le taux d'avancement de la réaction d'hydratation et donc d'arrêter la synthèse quand tout le  $C_3S$  est hydraté et avant que la Portlandite ne précipite.

#### e. Les C-A-S-H

Plusieurs protocoles ont également été explorés, afin de synthétiser des C-A-S-H purs. La première méthode aura été de reprendre le protocole mis au point par Chen-Pardal [51] qui consiste en :

- La synthèse de C-S-H précurseurs à partir de chaux, silice et d'eau pure à un rapport  $L/S=50$  ; les solides sont filtrés et séchés
- L'hydratation du  $C_3A$  dans l'eau en suspension très diluée ( $L/S = 1000$ ) afin de récupérer le filtrat contenant les ions calcium, aluminates et hydroxydes.
- L'introduction des C-S-H précurseurs dans le filtrat de suspension aqueuse de  $C_3A$ . Le rapport Al/Si des C-A-S-H est alors fonction de la quantité de C-S-H introduits dans la

solution d'hydratation du  $C_3A$ . Plus la quantité de C-S-H introduite est importante plus le rapport Al/Si du C-A-S-H sera faible.

- La maturation et l'homogénéisation

Les masses de C-S-H à ajouter pour obtenir des C-A-S-H purs ont été déterminées par Pardal et sont reprises dans ce travail.

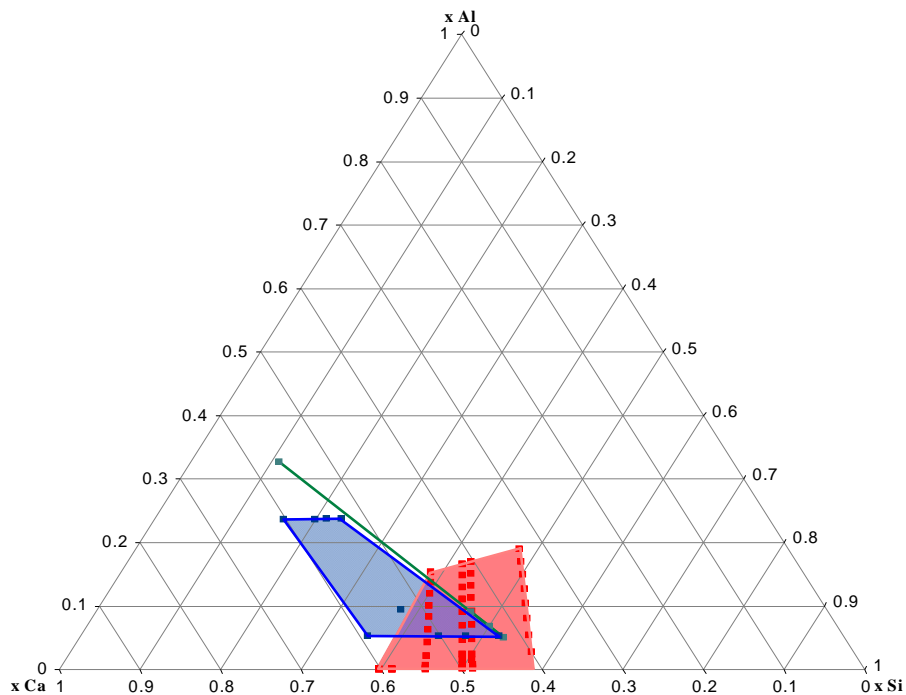
Nous avons proposé une deuxième méthode, pour diminuer le nombre d'opération et obtenir de plus grandes quantités de produits de synthèse. Cette méthode consiste à mélanger initialement du CA, de la chaux CaO et de la silice  $SiO_2$ . Le rapport L/S est fixé à 50. Les quantités de réactifs initiales sont déterminées de manière à balayer une large zone dans le système  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ , avec des rapports C/S compris entre 0.66 et 1.42 et des rapports Al/Si compris entre 0.001 et 0.4.

Nous avons également expérimenté une troisième méthode pour établir la stabilité du C-S-H par rapport à la katoïte dans le système  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$  et un protocole alternatif de synthèse de C-A-S-H purs. Cette méthode requiert alors :

- La synthèse de katoïte ( $C_3AH_6$ ) et séchage
- La synthèse de C-S-H avec un C/S = 0.66 et le séchage
- Le mélange des deux hydrates dans un volume d'eau distillée
- La maturation et l'homogénéisation des mélanges

Cette dernière méthode permet surtout d'établir la stabilité des deux hydrates précurseurs (C-S-H et katoïte) dans le système  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ .

Le diagramme ternaire Ca-Si-Al illustre les zones balayées par les différentes synthèses.



**Figure 24. Diagramme ternaire exprimé en fraction molaire par rapport aux réactifs initiaux, représentant les domaines explorés par les différentes méthodes : méthode de Chen en bleu – méthode CA+CaO+SiO<sub>2</sub> en rouge – méthode katoïte+C-S-H en vert.**

#### f. La katoïte

La katoïte regroupe les hydrogrenats siliceux, qui sont décrits comme étant une solution solide entre  $C_3AH_6$  et  $C_3AS_3$  [11], notés :  $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$  où  $x$  est compris entre 1.5 et 3.0. La synthèse de katoïte est obtenue par l'hydratation de  $C_3A$  dans de l'eau pure avec un rapport  $L/S = 50$  et par homogénéisation sur une table agitatrice orbitale à  $60^\circ C$  pendant une semaine. Ce protocole a été établi à partir des données de la littérature afin d'éviter la précipitation des hydrates métastables que sont  $C_2AH_8$  et  $C_4AH_{13}$  [98, 99]. Dans ces conditions l'hydrate obtenu est une katoïte où  $x = 0$  qui est également nommée hydrate d'aluminate tricalcique et notée  $C_3AH_6$  (Figure 25).

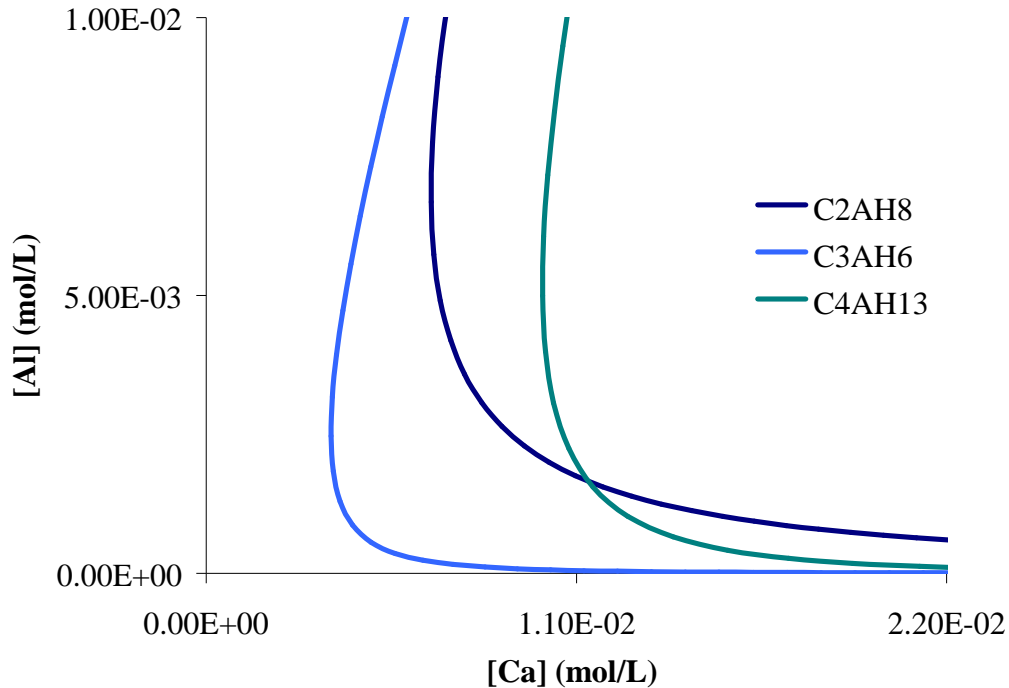


Figure 25. Courbes de solubilité des hydrates de l'aluminat tricalcique :  $C_2AH_8$ ,  $C_3AH_6$  et  $C_4AH_{13}$

### 3. Bilan sur les différentes voies de synthèse explorées pour les C-S-H sursaturés par rapport à la Portlandite

#### a. La méthode par ajout progressif de $C_3S$

Cette méthode présente l'avantage d'une mise en œuvre aisée mais présente l'inconvénient de nécessiter plusieurs manipulations qui introduisent notamment un risque de carbonatation. Les résultats expérimentaux démontrent qu'une telle méthode est totalement inadaptée à notre problématique. En effet, les analyses DRX ont rapidement montré que la dissolution du  $C_3S$  était incomplète alors que de la Portlandite a précipité.

#### b. Méthode par membrane dialyse

Cette méthode permet effectivement d'obtenir des composés purs. L'avantage est que les grains de  $C_3S$  sont séparés des germes de C-S-H par une barrière physique, ce qui garantit l'absence de grains de  $C_3S$  résiduels dans le produit final. La méthode reste cependant assez lourde à mettre en place et ne permet pas de déterminer la stoechiométrie du composé final

sans une analyse chimique du solide lui-même. De plus, l'avancement de la réaction ne peut pas être mesuré. Il apparaît que les hydrates obtenus, sont finalement très peu enrichis en calcium. De fait, la vitesse de diffusion à travers la membrane est trop faible par rapport à la vitesse de nucléation de la Portlandite dans les zones sursaturées étudiées (Figure 26).

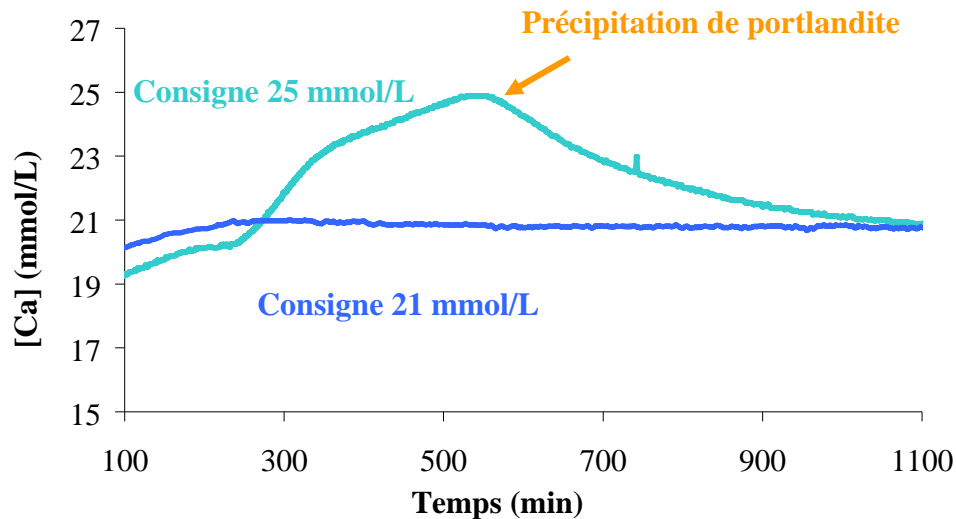


Figure 26. Suivi de la concentration en calcium au cours du temps afin de transformer un C-S-H( ) en C-S-H( )

Pour une consigne de 21mmol/L, la concentration dosée a bien été vérifiée. La fusion alcaline sur le solide donne un rapport C/S égal à 1.50. Les points avec des valeurs de consignes supérieures provoquent la précipitation de la Portlandite et donc un mélange de phases avec un rapport C/S moyen.

Par ailleurs, cette méthode ne garantit pas la transformation complète du C-S-H( ) en C-S-H( ). Par conséquent la présence d'une seule phase n'est pas assurée. Les résultats obtenus par cette méthode ne sont donc pas utilisés pour la modélisation.

### c. Méthode par ensemencement

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir contrôler le degré d'hydratation et donc de maîtriser le temps de réaction. Par ailleurs, cette méthode permet de connaître le rapport C/S sans analyse chimique du solide. Les diffractogrammes ont permis de vérifier que des échantillons purs de C-S-H( ) ont été obtenus grâce à cette méthode et que le taux d'hydratation était proche de 100%.

Les résultats expérimentaux reportés dans le chapitre suivant concerneront donc uniquement les synthèses de C-S-H( ) obtenus par cette méthode.

### **B. Séparation des phases solide et liquide après obtention supposée de l'équilibre**

Afin de récupérer la phase solide, les échantillons ont été filtrés sur des frittés de 40 microns de porosité. La phase solide est ensuite rincée et séchée avec un mélange eau/éthanol (50/50) puis éthanol pur, puis placée sous aspiration de pompe à membrane jusqu'à élimination de l'éthanol restant. Cette méthode permet de limiter la précipitation de Portlandite lors du séchage [77].

Les échantillons ont le plus souvent été synthétisés avec un L/S = 50, car dans ces conditions, la quantité de filtrat obtenu permet l'analyse complète de la solution d'équilibre sans difficulté de prélèvement. La solution d'équilibre à caractériser est filtrée sur des media de porosité 0.1 $\mu$ m.

### **C. Analyse complète de la solution d'équilibre par ICP-OES et pHmétrie**

Les compositions des solutions d'équilibre (Ca, Si, Li, Na, K Cs, Rb) ont été déterminées par ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) et pHmétrie.

Les compositions des solutions d'équilibre (Ca, Si, Li, Na, K Cs, Rb) ont été déterminées avec un spectromètre ICP-OES VISTA-PRO de VARIAN ; les prélèvements des solutions d'équilibre sont acidifiées avec de l'acide chlorhydrique à 19% de qualité analytique à hauteur de 4% en volume. Les calibrations sont effectuées par reconstitution de matrices à partir de solutions commerciales.

Les mesures de pH ont été réalisées dans un thermostat à 25°C avec un EUTECH Instruments pH 510 et une électrode combinée haute alcalinité SCHOTT Instruments. Le pH est calculé, dans le cadre de la loi de Nernst, à partir de la tension mesurée en mV, c'est-à-dire la force électromotrice (*fem*). Au préalable, la validité de la loi de Nernst a été vérifiée grâce à une



courbe étalon comparant le pH théorique, le pH mesuré et le pH calculé avec des solutions étalons à pH 7, pH 10 et pH 12. Des solutions de concentrations croissantes en chaux dosées ont également été utilisées pour confirmer cette courbe étalon. L'utilisation d'une seule solution étalon suffit alors pour fixer la référence pour les différentes mesures ; nous avons choisi de fixer cette référence à partir de solutions étalons à pH 7.

A partir de l'analyse des solutions d'équilibre et à condition que les quantités de réactifs introduits soient connues, la stoechiométrie des hydrates peut être établie par la méthode des restes. En effet, dans le cas d'un C-S-H :

$$\frac{Ca}{Si} = \frac{[CaO]_{initial} - [Ca]_{filtrat}}{[SiO_2]_{initial} - [Si]_{filtrat}}$$

#### **D. Mesure du potentiel Zêta des hydrates par électrophorèse acoustique**

Les mesures de potentiel Zêta ont été réalisées par méthode électroacoustique avec un Zetaprobe de Colloid Dynamics dont les calibrations sont faites avec une solution de tungstosilicate de potassium ( $K_4[ -SiW_{12}O_{40}.xH_2O]$ , notée KSiW).

A l'interface entre la surface chargée d'une particule et une solution électrolytique, il existe une double couche électrique :

- la couche de Helmholtz (ou Stern) où les ions de charge opposée à celle de la surface sont suffisamment attirés par celle-ci pour se déplacer avec la particule. Dans notre étude, il s'agira des ions calcium.
- et la couche diffuse (couche de Gouy-Chapman) où les ions sont mobiles et obéissent à une statistique de Poisson-Boltzmann.

Les profils de charge et de potentiel à l'interface évoluent similairement aux profils de concentrations des ions en solution. Le potentiel déterminé expérimentalement, appelé potentiel Zêta, correspond au potentiel au plan de cisaillement entre la particule plus une partie de la double couche et le reste de la solution lorsque la suspension est soumise à un

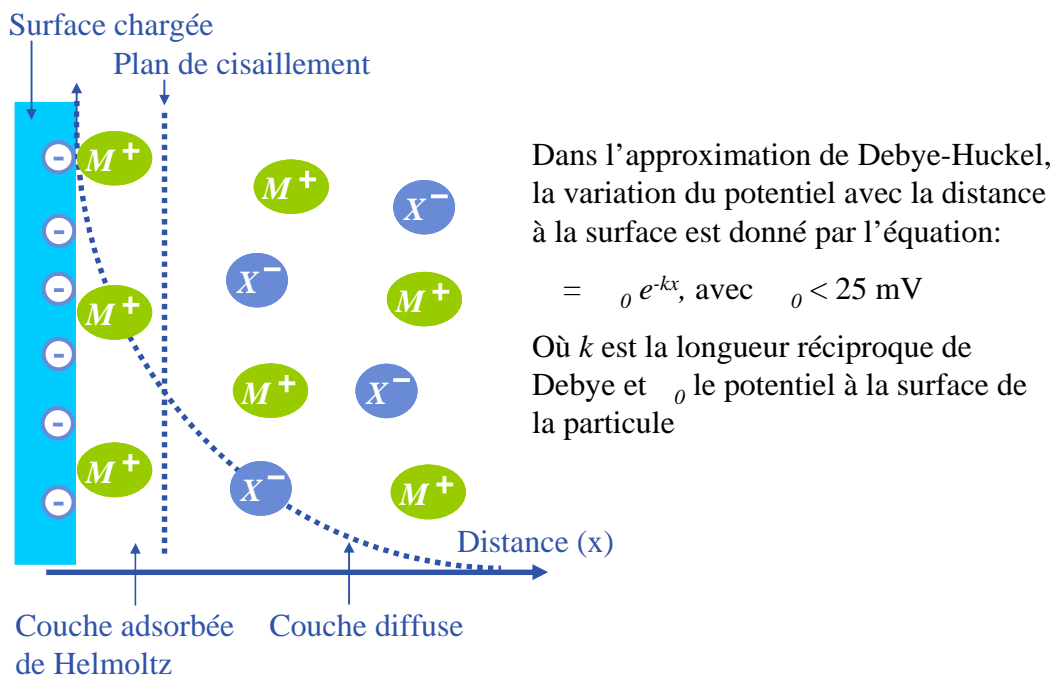
champ électrique. Ce plan coïncide plus ou moins avec la face extérieure de la couche de Stern (ou plan extérieur d'Helmoltz PEH).

Le potentiel Zêta, noté ( $\zeta$ ) est généralement calculé à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique ou acoustophorétique des particules en suspension. En effet, la mobilité électrophorétique, notée  $\mu$ , définie par la vitesse  $v$  des particules et le champ électrique  $E$ , est proportionnelle au potentiel zêta et à la charge « apparente ». Elle est définie par :

$$\mu = v/E$$

La mobilité est mesurée dans un champ électrique, en induisant un mouvement différentiel entre les particules chargées et le milieu continu.

Le potentiel Zêta caractérise la particule dans son milieu, il prend en compte la particule avec sa couche compacte adsorbée. Sa valeur dépend des concentrations en ions en solution, de la position du plan de cisaillement et donc de la taille des ions adsorbés et de la force ionique, cependant elle ne dépend pas de la taille des particules [100](Figure 27).



**Figure 27. Représentation schématique de la surface d'une particule dans un électrolyte**

Dans le cas d'un système simple d'un électrolyte 1:1, le potentiel de surface effectif peut se déduire directement de la mesure du potentiel Zêta. Cependant, dans le cas des C-S-H où la description de l'électrolyte s'avère plus complexe ou pour des potentiels à la surface élevés,

ce modèle ne convient pas. Pour la description des C-S-H, nous nous attacherons surtout à décrire la position du point isoélectrique qui permet de traduire l'adsorption de calcium, c'est-à-dire lorsque :  $x(\text{SiO}^-_{\text{surface}}) = x(\text{SiOCa}^+_{\text{surface}})$ .

### E. Identification des phases solides cristallisées en présence par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X effectuée sur chaque échantillon a permis de vérifier l'absence de phases carbonatées et de Portlandite qui aurait pu précipiter lors des différentes manipulations, notamment lors du séchage (Figure 28).

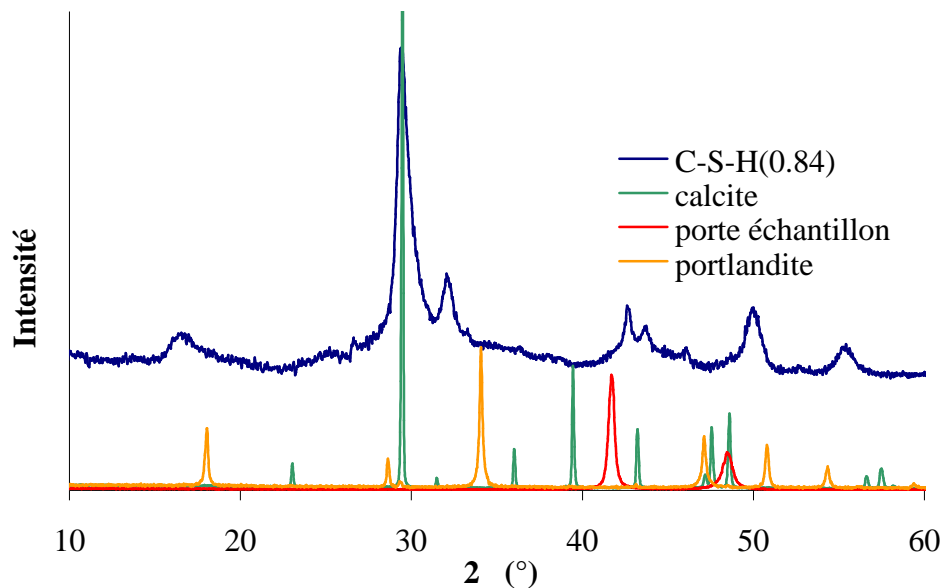


Figure 28. Diagramme de diffraction des rayons X : vérification des phases présentes dues à la carbonatation ou à la précipitation de Portlandite

Le diffractomètre utilisé est muni d'un goniomètre équipé d'un compteur à localisation spatiale Inel CPS120, soit 120 degrés en  $2^\circ$ . La longueur d'onde est sélectionnée par un monochromateur à lame de quartz, avec  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , qui correspond à la raie  $K_1$  du cuivre.

### F. Vérification de l'homogénéité des échantillons par MET

L'homogénéité des échantillons a été vérifiée à travers l'observation de la morphologie globale des échantillons sous forme de poudre par microscope électronique en transmission. Les échantillons, sous forme de poudres, ont été redispersés dans de l'éthanol pur et déposés

sur des grilles d'analyses en cuivre 300 meshes avec un film carbone. Les observations ont été effectuées sur un microscope JEOL JEM 2100 fonctionnant à 200kV équipé d'un canon avec une pointe en LaB<sub>6</sub>.

### **G. Vérification de la stoechiométrie des hydrates par fusion alcaline**

La fusion alcaline, principalement utilisée dans le dosage des métaux lourds, a été adaptée (norme ISO 14869-2) afin de déterminer la stoechiométrie, le rapport C/S, en particulier des C-S-H. Cette vérification vise à confirmer les résultats obtenus par méthode des restes, et s'avère indispensable lorsque les quantités de réactifs initiaux ne sont pas parfaitement connues, notamment pour les synthèses de C-S-H( ).

Dans un creuset en platine, 200mg d'échantillon sont déposés et recouvert par 1g de métaborate de lithium (LiBO<sub>2</sub>). Le creuset est placé dans un four à 1000°C pendant 1h afin de fondre l'échantillon. Après refroidissement, le creuset est plongé dans une solution d'acide chlorhydrique à 5% chauffée à 60°C sous agitation jusqu'à dissolution complète du produit de la fusion alcaline. Dès lors, l'intégralité de la solution est récupérée dans une fiole et complétée par une solution d'acide chlorhydrique à 5%. La solution ainsi obtenue est dosée par ICP-OES afin de déterminer la teneur en Ca et Si dans le solide.

La matrice, ou calibration, utilisée pour le dosage des fusions alcalines est singulièrement différente de celle utilisée pour doser les filtrats directement ; elle contient en effet une forte teneur en lithium et bore. Par ailleurs, en prenant la même matrice que pour un dosage de filtrat standard de C-S-H, constituée à partir d'étalons commerciaux, une erreur de l'ordre de 20% est enregistrée. Il a pu être démontré que la nature du contre-ion de l'étalon commercial du silicium influence considérablement la justesse des mesures dans le cadre d'une fusion alcaline. Dès lors pour une meilleure fiabilité, nous avons établi une courbe de calibration à partir de silicates de calcium de stoechiométrie connues et vérifiées :

- Wollastonite : rapport C/S = 1
- Silicate dicalcique, C<sub>2</sub>S : rapport C/S = 2
- Silicate tricalcique, C<sub>3</sub>S : rapport C/S = 3

Ces solides ont été fondus et dissous d'après le même protocole afin de recréer la matrice. Avec ces matrice réelles, c'est-à-dire non reconstituées, l'erreur enregistrée sur les mesures a

été abaissée à environ 3%. Ainsi, en l'absence de solution commerciale avec un contre-ion adapté (qui n'interfère pas avec la solution à analyser), il paraît plus judicieux de recréer la matrice à partir de produits connus.

## **H. Confirmation des assemblages de phases obtenus et des concentrations à l'équilibre avec les données thermodynamiques disponibles par simulation**

### **1. Méthodologie des calculs thermodynamiques**

L'objectif est de confronter les résultats expérimentaux aux calculs thermodynamiques afin de valider ces derniers et pouvoir ensuite utiliser le modèle. Les calculs mettent en corrélation la composition ionique de la phase liquide avec l'assemblage de phases du solide observé par diffraction des rayons X.

Les calculs sont menés selon deux approches qui doivent concorder lorsque l'équilibre est atteint :

- L'indice de saturation des différentes phases susceptibles de précipiter est calculé à partir des concentrations mesurées à l'équilibre. Le résultat de ces calculs est comparé à l'assemblage de phase observé expérimentalement.
- La composition à l'équilibre est calculée à partir de la composition initiale expérimentale. Le résultat de ces calculs est comparé aux concentrations expérimentales mesurées à l'équilibre.

Il faut cependant noter que ces calculs ne sont valables qu'à condition que les données thermodynamiques de toutes les phases présentes soient effectivement connues.

Tous ces calculs ont été réalisés grâce au programme de spéciation chimique PHREEQC (pH REdox EQUilibrium equation). Ce programme, écrit en langage C, permet de résoudre une grande variété de problèmes de géochimie aqueuse à 25°C dont les calculs d'indice de saturation, de spéciation et de complexation de surface entre autres. Il peut notamment simuler des réactions entre des mélanges solide liquide – il calcule l'état d'équilibre que ce soit par dissolution et/ou précipitation. Les calculs reposent sur la résolution de systèmes

d'équations établis à partir de la conservation de masse, de l'électroneutralité (notamment pour le pH) et des lois d'action de masse, exprimées comme :

$$K_i(T) = a_i^{M_{aq}} \prod_m a_m^{c_{m,i}}$$

avec  $K_i$  la constante d'équilibre dépendant en température,  $a$  l'activité de l'espèce chimique considérée,  $c_{m,i}$  le coefficient stoechiométrique de l'espèce chimique constitutive  $m$  de l'espèce  $i$  et  $M_{aq}$  le nombre total d'espèces chimiques constitutives. En toute rigueur,  $K$  est une constante sans dimension, ce produit de solubilité doit alors être divisé autant de fois que nécessaire par  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$  pour respecter l'équation aux dimensions. Dans les calculs  $C^\circ$  est souvent négligé.

Les calculs relatifs aux lois d'action de masse sont effectués dans l'approximation de Debye-Hückel étendue pour les espèces non chargées :

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i^0 \sqrt{\mu}} + b_i \mu$$

ou dans celle de Davies pour les espèces chargées :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3\mu \right)$$

Où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'espèce  $i$ ,  $\mu$  la force ionique de la solution,  $z_i$  la charge ionique de l'espèce aqueuse  $i$ ,  $A$  et  $B$  des constantes thermodépendantes,  $a_i^0$  et  $b_i$  des paramètres de taille d'ions.

Toutefois, ce modèle ne s'applique qu'aux solutions de faibles forces ioniques, c'est-à-dire aux solutions ayant une force ionique inférieure ou égale à celle de l'eau de mer ( $0.7 \text{ mol.L}^{-1}$  en moyenne [101]). Pour des forces ioniques plus importantes, les calculs peuvent être effectués grâce au modèle de Pitzer, dont une base de données est disponible avec ce programme.

Par ailleurs, les constantes d'équilibre et les enthalpies de réaction issues de la littérature et intégrées à la base de données du programme peuvent faire l'objet de réserves. Cette étude propose de compléter la base de données, notamment concernant les C-S-H et les C-A-S-H.

# **Chapitre III. Etude du système modèle**

## **CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

De manière générale, le but d'un modèle thermodynamique est de prédire la nature et la composition des phases à l'équilibre en minimisant l'énergie libre du système. Dans le cas d'un système comprenant de l'eau liquide qui va intervenir comme solvant comme c'est le cas du système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O qui nous intéresse ici, cela nécessite de connaître les variations d'énergies libre standard associées à chaque équilibre de solubilité  $G^{\circ}_{\text{solubilité}}$  ou de manière équivalente le produit de solubilité. Ces variations peuvent être calculées à partir des énergies libres de formation des constituants, ce qui ne donne généralement qu'une valeur approchée, ou déterminées expérimentalement à partir des concentrations en solution mesurées à l'équilibre de solubilité. Dans le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 25°C, les phases solides susceptibles d'être présentes sont la silice (sous forme amorphe ou de quartz) l'hydroxyde de calcium ou Portlandite et le ou les silicates de calcium hydratés notés C-S-H.

La description de la solubilité de la Portlandite dans le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ne pose pas de problème, la stoechiométrie de la phase est bien définie et le produit de solubilité a été déterminé ; il correspond à une solubilité dans l'eau à 25 °C d'environ 22 mmol.L<sup>-1</sup>.

La solubilité de la silice amorphe dans l'eau pure ou dans des électrolytes a déjà été étudiée [102, 103]. Gunnarson a notamment déterminé la constante du produit de solubilité dans l'eau pure [104]. Or, nous savons que le calcium peut s'adsorber sur la surface de la silice et que les réactions de surface associées sont susceptibles de modifier la solubilité de la silice. Nous allons donc vérifier l'importance de la prise en compte de l'adsorption du calcium dans la détermination thermodynamique de la solubilité de la silice.

La solubilité du ou des C-S-H, phase(s) majeures(s) de ce système a été largement étudiée. Le problème majeur que pose ces ou cette phase(s) est la non congruence de sa dissolution. Comme nous l'avons rapporté dans le chapitre bibliographique, la composition du solide varie avec la composition de la solution, elle ne peut donc pas être décrite à partir d'un seul équilibre de solubilité. Différentes approches ont été proposées basées soit :

- sur la prise en compte d'un produit de solubilité pour chaque stoechiométrie
- la formation de solutions solides entre différents sous-réseaux
- soit à partir d'un produit de solubilité unique et la prise en compte de réactions entre la surface de la phase solide et les constituants.



C'est l'approche qui a été développée au laboratoire [62]. Elle permet de décrire de manière assez satisfaisante la solubilité et la stoechiométrie des C-S-H dont le C/S est compris entre 1 et 1,5 ainsi que de rendre compte de l'évolution de la longueur des chaînes de silicates du C-S-H et de sa charge de surface.

Par ailleurs certaines discontinuités dans l'évolution des propriétés physico-chimiques des solides comme des solutions d'équilibres ont amené certains auteurs à considérer plusieurs phases distinctes de C-S-H (voir Chapitre I.B.5). Nonat et Lecoq ont notamment proposé l'existence de 3 phases notées : C-S-H( ), C-S-H( ) et C-S-H( ) selon la valeur du C/S du C-S-H

L'objectif de ce travail est de proposer un modèle thermodynamique susceptible de décrire le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à l'équilibre aussi précisément que possible, c'est-à-dire qui permette de prédire la composition des solides et de la solution à l'équilibre pour une composition initiale donnée. Cela nécessite de bâtir un système d'équation permettant de décrire tous les équilibres et d'affiner les constantes de ces équilibres sur la base de données expérimentales fiables. Il faut également déterminer combien de phases sont susceptibles d'exister en particulier pour le ou les C-S-H. En effet, si la variation du rapport calcium sur silicium du C-S-H a été largement étudiée entre 1 et 1,5 (correspondant à ce qui est généralement noté C-S-H(I) [3], beaucoup moins de données existent pour les valeurs inférieures (proche de l'équilibre avec la silice) , et supérieures, dans le domaine sursaturé par rapport à la Portlandite, qui n'est accessible qu'à partir de l'hydratation de silicates de calcium anhydres plus solubles (silicates tri et di calciques). Par ailleurs, pour les données disponibles les conditions de synthèses (température) et d'analyses varient fortement selon les auteurs (voir Chapitre I.B.4.b(i)). Il nous est donc paru préférable de reproduire et compléter les études expérimentales avec des conditions de synthèse identiques et des méthodes d'analyse optimales. Les résultats expérimentaux ainsi obtenus seront donc homogènes et permettront de bâtir une base de données cohérente pour tout le système étudié.

### **A. Solubilité de la silice dans des solutions d'hydroxyde de calcium**

L'objectif principal de cette partie est de décrire et modéliser la solubilité et la composition de la silice en équilibre avec des solutions d'hydroxyde de calcium. Les travaux antérieurs

montrent que la solubilité de la silice augmente avec le pH. Les premiers travaux sur le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ont montré que la silice en équilibre retenait du calcium [19, 105] (voir Chapitre I.B.4.b(i)). Cette variation de composition ne peut pas être reproduite à partir du seul équilibre de solubilité. Il convient donc à partir de résultats expérimentaux fiables de compléter cette description pour prévoir correctement la composition du système à l'équilibre.

### 1. Résultats expérimentaux

Des mélanges visant à décrire la solubilité et la composition de la silice en équilibre avec des solutions d'hydroxyde de calcium ont été effectués. Les échantillons ont été obtenus d'après le protocole présenté dans le chapitre méthodologie (voir Chapitre II.A.2.a), avec les compositions initiales rapportées dans les tableaux 3 à 5. Taylor a montré que dans des conditions similaires, 26 jours de maturation suffisent à atteindre l'équilibre pour un gel de silice mélangé avec une solution de chaux [24]. Les synthèses ont donc été dosées après 4 semaines afin de garantir au mieux d'approcher l'équilibre thermodynamique des suspensions. Dès lors, les données collectées peuvent être représentées sur un diagramme (Figure 29) qui traduit la solubilité de la silice dans ces conditions expérimentales. Nous avons également reporté la différence entre les concentrations initiale et finale en ions calcium qui met en évidence une fixation du calcium par la silice résiduelle.

échantillons	nCaO (mmol)	nSiO <sub>2</sub> (mmol)
1	0.055	40
2	0.110	40
3	0.165	40
4	0.220	40
5	0.275	40
6	0.330	40
7	0.385	40
8	0.440	40
9	0.495	40

Tableau 3. Réactifs en mmol dans 250 mL de solution avec un L/S d'environ 100 (série 1)

échantillons	nCaO (mmol)	nSiO <sub>2</sub> (mmol)
10	0.714	33
11	0.536	33
12	0.357	33
13	0.179	33
14	0.089	33
15	0.036	33
16	0.017	33

**Tableau 4. Réactifs en mmol dans 100 mL de solution avec un L/S d'environ 100 (série 2)**

échantillons	nCaO (mmol)	nSiO <sub>2</sub> (mmol)
a	0.179	33
b	0.536	33
c	0.893	33
d	1.250	33
e	1.607	33
f	1.964	33

**Tableau 5. Réactifs en mmol dans 100 mL de solution – données communiquées par Ha Bach**

Le dosage des filtrats par ICP-OES et les analyses des suspensions par pHmétrie, dont le protocole détaillé est décrit dans le chapitre méthodologie, donnent la composition ionique suivante :

échantillons	[CaO] (mmol.L <sup>-1</sup> )	[SiO <sub>2</sub> ] (mmol.L <sup>-1</sup> )	pH	pH calculé
1	0.098	2.169	9.90*	8.80
2	0.145	2.289	7.47	8.97
3	0.192	2.346	8.03	9.09
4	0.235	2.407	8.32	9.19
5	0.262	2.533	8.56	9.22
6	1.481*	2.581	8.76	10.76
7	0.335	3.554	8.95	9.17
8	0.426	2.784	9.10	9.44
9	0.422	2.857	9.14	9.42
10	0.836	3.889	9.8	9.66
11	0.558	3.313	9.5	9.50
12	0.283	2.718	9.3	9.22
13	0.131	2.251	8.7	8.93
14	0.106	2.203	8.3	8.83
15	0.043	2.168	7.5	8.43
16	0.028	2.256	7.1	8.22
a	0.167	2.241	8.90	9.05
b	0.759	3.322	9.64	9.70
c	1.278	4.263	9.90	9.94
d	1.416	4.746	9.97	9.93
e	1.515	4.788	10.0	9.99
f	1.552	4.790	10.0	10.02

**Tableau 6. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – \* Ces valeurs correspondent clairement à des défauts de mesure et ne sont donc pas représentés sur les graphiques. Le pH a été calculé en respectant l'électroneutralité de la solution d'équilibre ; les erreurs de mesures sont ainsi mises en évidence.**

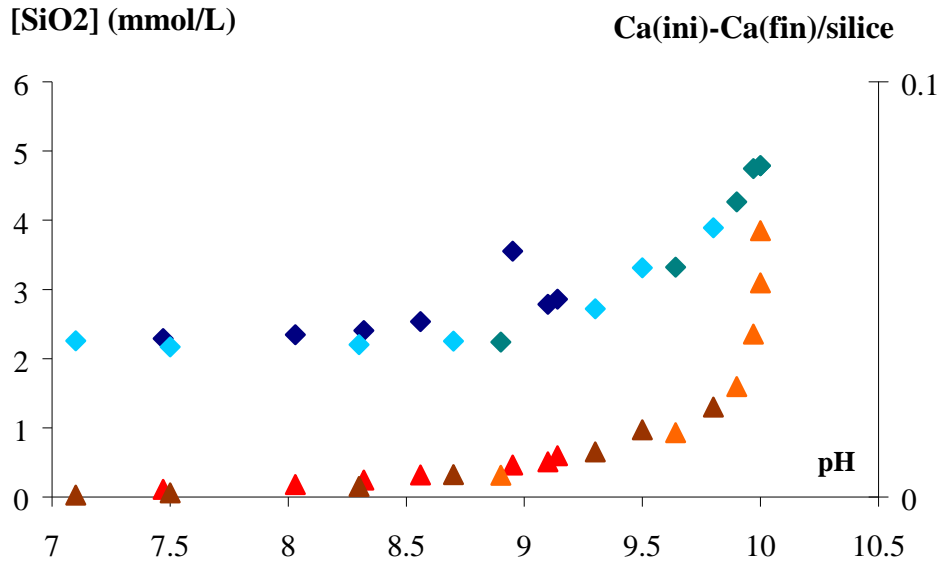
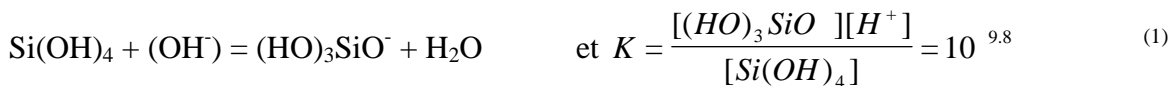


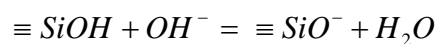
Figure 29. Solubilité de la silice dans une solution de chaux – Calcium adsorbé sur la silice (triangles) et concentration en silicate (losanges) exprimés en fonction du pH Les triangles rouge et les losanges bleu correspondent aux points 1 à 9 – marron et vert points 10 à 16 -orange et turquoise points a à f.

On observe bien sur la Figure 29 l'augmentation de la solubilité avec le pH qui a été interprétée par une concentration en monomère Si(OH)<sub>4</sub> apparemment indépendante du pH, mais une concentration en ions orthosilicates qui augmente avec le pH [102]. Globalement, la quantité de silice dissoute, *i.e.* la solubilité, augmente alors avec le pH.



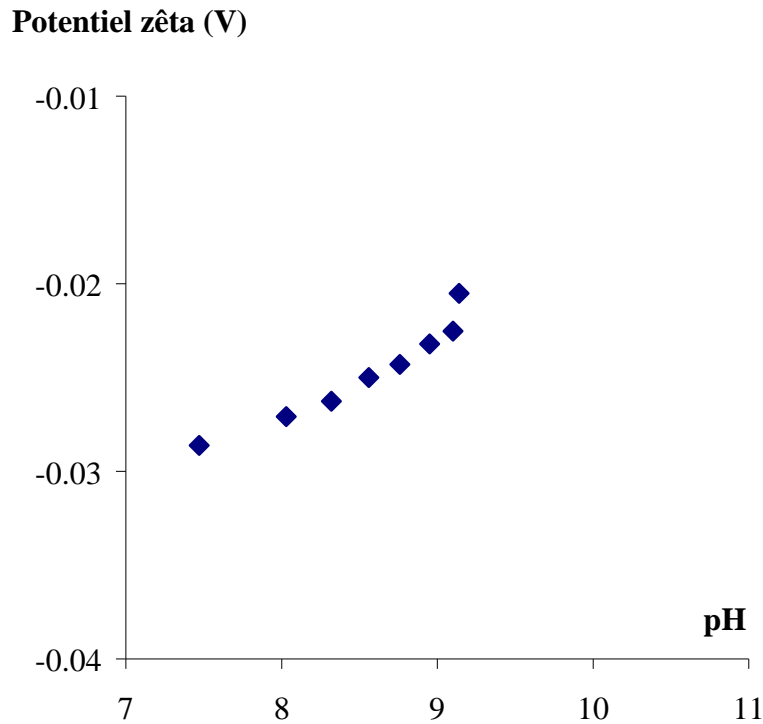
Lorsque l'on augmente la concentration en hydroxyde de calcium, on augmente également le pH et donc la solubilité. Par ailleurs, entre le mélange initial et l'état final, lorsque le pH et la concentration en calcium dans la solution augmentent, une partie du calcium de la solution disparaît. Cette disparition peut être interprétée comme une adsorption du calcium sur la surface négative de la silice :

A pH basique, les silanols à la surface de la silice conduisent par réaction acido-basique identique à l'équation (1), se déprotonnent :



Cette réaction confère une charge négative à la surface [106]. Dans le cas des solutions d'hydroxyde de calcium, cette charge négative est compensée par des contre-ions calcium. Plus le pH est élevé, plus la surface est chargée négativement et plus il faut de contre-ions calcium pour la compenser.

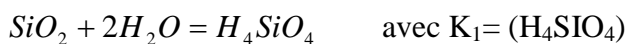
Expérimentalement, nous observons effectivement une augmentation du potentiel zêta qui traduit cette adsorption du calcium sur la silice lorsque le pH augmente (Figure 30).



**Figure 30. Potentiel Zetâ des particules de silice en fonction du pH de la solution d'équilibre - Le potentiel zetâ des particules de silice a été mesuré d'après le protocole défini dans le chapitre méthodologie. Le pH de ces solutions a été augmenté grâce à des solutions de concentrations croissantes en Ca(OH)<sub>2</sub>.**

## 2. Modélisation de la solubilité de la silice

L'équilibre de solubilité de la silice dans l'eau à 25°C, peut s'écrire selon la réaction de dissolution suivante :



En assimilant l'activité à la molalité, Gunnarson a proposé une valeur de  $\text{Log}K = -2.6$  [104] à partir de mesures de pH et de dosages de la silice en solution. Le taux de silice en solution a été déterminé par spectrophotométrie en suivant la complexation des monomères de silice avec un réactif de molybdate ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O).

La comparaison de la courbe [SiO<sub>2</sub>] = f[CaO] satisfaisant le produit de solubilité en prenant  $\text{log} K = -2.6$  et en calculant les activités par la méthode de Debye-Hückel ne reproduit pas les valeurs mesurées expérimentalement (Figure 31). Cela montre que l'approximation de l'activité par la molalité n'est pas suffisante. En revanche une valeur de  $\text{Log} K = -2.7$  reproduit correctement l'évolution des concentrations expérimentales. Cette différence de valeur peut également s'expliquer par la silice utilisée. En effet, un terme propre à la surface peut être introduit dans le calcul de l'énergie libre et donc du produit de solubilité pour en modifier la valeur. C'est cette dernière valeur que nous retiendrons pour notre modélisation.

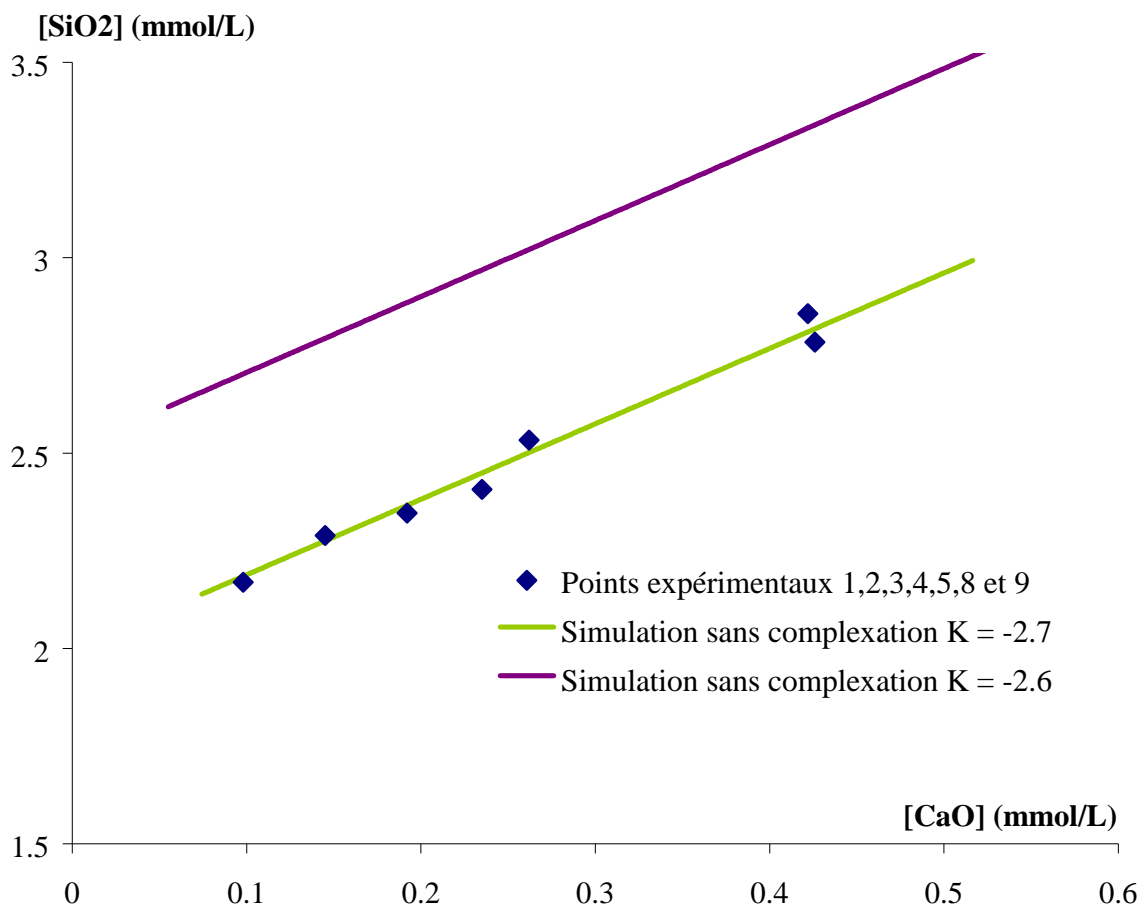
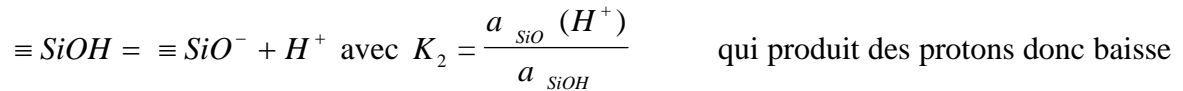


Figure 31. Simulations de la courbe de solubilité pour décrire les points expérimentaux (losanges bleu : points expérimentaux 1 à 9) – Courbe de solubilité violette simulée avec  $K_s = -2.6$  – Courbe de solubilité verte simulée avec  $K_s = -2.7$ .

Cependant, si les points expérimentaux et simulés sont sur la même courbe, en ne prenant en compte que l'équilibre de solubilité, ils ne se superposent pas. En effet nous avons porté sur la Figure 32, les concentrations en CaO et SiO<sub>2</sub> à l'équilibre calculées à partir des mêmes mélanges initiaux que les mélanges expérimentaux. Les concentrations calculées sont systématiquement plus élevées que celles qui sont mesurées. Les calculs donnent une solubilité jusqu'à 10 fois plus grande que la solubilité expérimentale pour les concentrations en hydroxyde de calcium les plus élevées. Il est toujours prédit plus de calcium et de silice en solution qu'expérimentalement, c'est-à-dire que le pH calculé est plus élevé (ce qui augmente la concentration en silice), et que l'adsorption de calcium n'est pas prise en compte.

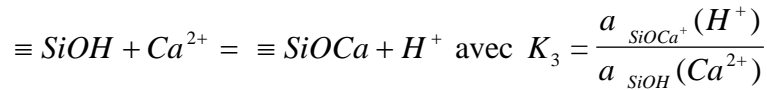
Pour une modélisation plus correcte, il convient de prendre en compte :

- L'ionisation des silanols de surface suivant selon :



le pH

- La complexation des sites de surface par les ions calcium selon :



qui contribue à diminuer la concentration en calcium et le pH.

L'influence de ces réactions à l'interface silice solution sera d'autant plus importante que l'étendue de la surface sera grande.

Pour ne pas à avoir à ajuster trop de paramètres nous avons fixé dans la modélisation le nombre de site SiOH égal à 0.08 moles de sites silanols par mole de silice Aerosil 200. Ce nombre a été déterminé à partir de la surface spécifique de 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> soit 12000m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup> et environ 4 sites silanols par nm<sup>2</sup> à 100°C pour cette silice [107].



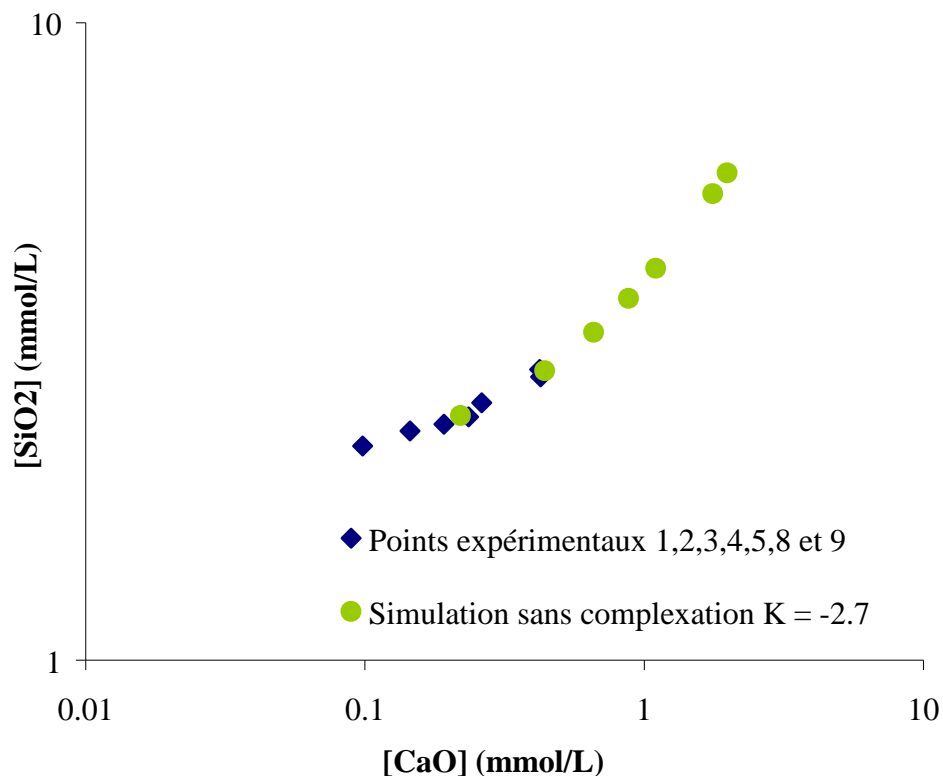


Figure 32. Simulations de la composition ionique des points expérimentaux (losanges bleu : points expérimentaux 1 à 9) - ronds vert points simulés sans prise en compte de la surface avec  $K_1 = -2.7$  à partir des mélanges initiaux

La constante de cette réaction est fixée à partir de la constante de la première dissociation de l'acide silicique, établie à partir des données de Roller et Ervin dans le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 30°C avec  $\text{Log } K = -9.8$  [102].

Seule la constante de l'équilibre de complexation du calcium avec les silanols de surface est ajustée pour se rapprocher des résultats expérimentaux.

3. Résultats

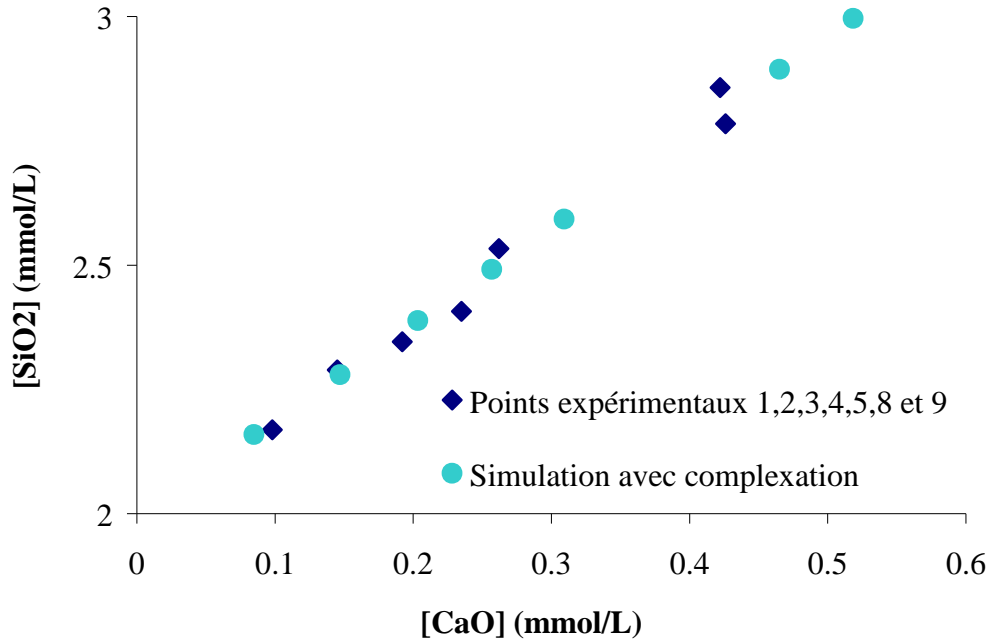


Figure 33. Simulations de la composition ionique des points expérimentaux (losanges bleu : points expérimentaux 1 à 9)- ronds turquoise points simulés avec prise en compte de la surface et  $K_1 = -2.7$ ,  $K_2 = -9.8$  et  $K_3 = -7.5$ .

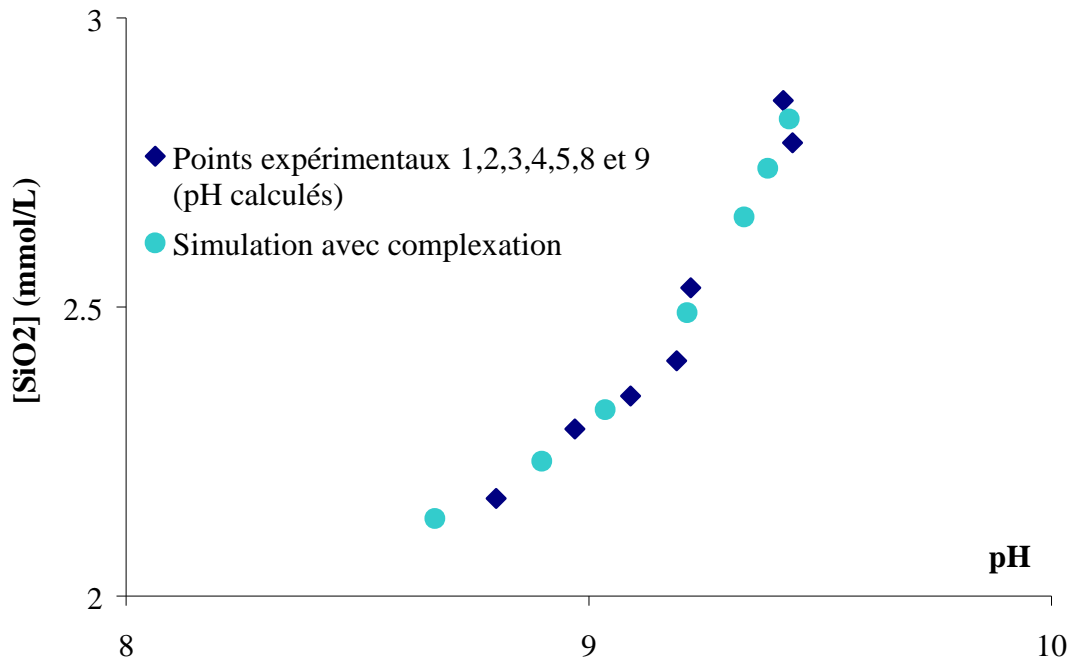


Figure 34. Simulations de la composition ionique des points expérimentaux (losanges bleu : points expérimentaux 1 à 9)- ronds turquoise points simulés avec prise en compte de la surface et  $K_1 = -2.7$ ,  $K_2 = -9.8$  et  $K_3 = -7.5$ .

Les figures 33 et 34 comparent les valeurs expérimentales et simulées pour les mêmes mélanges. Un bon accord est trouvé pour une valeur de  $\log K_3$  de -7,5. Les simulations représentées ci-dessus montrent que notre modèle thermodynamique décrit correctement la solubilité de la silice en présence de calcium lorsque la surface est explicitée et que l'adsorption de calcium est prise en considération.

#### **4. Conclusion**

Dans cette partie consacrée à l'étude de la silice dans une solution d'hydroxyde de calcium, nous avons montré que le produit de solubilité de la silice ne dépend pas de sa surface alors que la solubilité de la silice dépend de la réactivité de sa surface. En effet, la solubilité de la silice dans une solution d'hydroxyde de calcium ne peut être décrite correctement que grâce au produit de solubilité et aux réactions de surface.

### **B. Les C-S-H**

Nous avons vu dans la partie bibliographique la possibilité de l'existence de plusieurs phases C-S-H. Pour établir un modèle thermodynamique convenable nous avons synthétisé des C-S-H de manière à obtenir la description la plus complète du domaine où ces hydrates peuvent être stables.

#### **1. Synthèses et caractérisation**

##### **a. Le C-S-H en solution sous saturée par rapport à la Portlandite**

Ces échantillons sont préparés à partir de mélanges de chaux et silice Aerosil 200. La concentration maximale en hydroxyde calcium que l'on peut atteindre par cette méthode est fixée par la solubilité de la Portlandite.

##### *(i) Données physico-chimiques*

Les échantillons de C-S-H sont synthétisés, d'après le protocole décrit dans le chapitre de méthodologie, avec les réactifs initiaux suivants :

échantillons	nCaO (mmol)	nSiO <sub>2</sub> (mmol)	C/S initial
1	25.0	60.0	0.42
2	33.9	51.8	0.66
3	33.9	51.7	0.66
4	33.9	51.7	0.66
5	35.8	51.7	0.69
6	37.5	51.8	0.72
7	37.5	50.0	0.75
8	39.3	51.7	0.76
9	37.5	48.3	0.78
10	37.6	48.3	0.78
11	38.0	47.9	0.79
12	41.1	51.8	0.79
13	38.4	47.5	0.81
14	38.9	47.1	0.83
15	42.9	51.8	0.83
16	39.3	46.7	0.84
17	39.3	46.7	0.84
18	39.4	46.6	0.84
19	41.1	45.0	0.91
20	29.0	31.6	0.92
21	41.0	42.7	0.96
22	41.1	41.8	0.99
23	42.9	43.5	0.99
24	42.9	43.3	0.99
25	42.9	40.0	1.07
26	46.1	38.8	1.19
27	49.3	36.7	1.34
28	51.2	35.5	1.45
29	53.6	34.4	1.56
30	54.8	33.1	1.66

**Tableau 7. Quantités de réactifs dans 250 mL de solution**

La composition des filtrats est obtenue par ICP-OES et le pH est mesuré directement dans la suspension, le potentiel Zêta est mesuré par électroacoustique et la stoechiométrie du solide est calculée à partir des réactifs initiaux et de la composition ionique finale dosée. Le pH est recalculé à partir des concentrations en CaO et SiO<sub>2</sub> en respectant l'électroneutralité pour vérifier la justesse des mesures ; les résultats sont compilés dans le tableau ci-dessous :

échantillons	[CaO] (mmol.L <sup>-1</sup> )	[SiO <sub>2</sub> ] (mmol.L <sup>-1</sup> )	pH	Pot. zêta (mV)	C/S	pH calculé
1	1.21	4.39	10.11	-8.51	0.42	9.86
2	1.23	4.77	10.02	-6.18	0.66	9.80
3	1.22	4.20	10.15	-7.85	0.66	9.91
4	1.24	4.30	10.18	-7.30	0.66	9.90
5	1.20	4.38	10.05	-6.67	0.70	9.85
6	1.14	3.76	10.14	-5.92	0.73	9.94
7	1.08	2.95	10.45	-8.40	0.76	10.13
8	0.95	2.34	10.38	-5.75	0.77	10.24
9	0.96	2.05	10.57	-6.25	0.78	10.41
10	0.87	1.84	10.49	-8.91	0.78	10.40
11	0.86	1.73	10.56	-8.29	0.80	10.45
12	0.84	1.53	10.65	-4.98	0.80	10.55
13	0.79	1.55	10.58	-8.49	0.81	10.46
14	0.87	0.71	11.02	-7.89	0.82	10.99
15	0.84	0.97	10.90	-5.25	0.83	10.86
16	0.91	0.62	11.27	-6.05	0.84	11.06
17	0.99	0.58	11.25	-5.33	0.84	11.12
18	0.97	0.50	11.16	-6.56	0.84	11.13
19	1.95	0.15	11.71	0.85	0.90	11.53
20	2.08	0.14	11.58	1.79	0.90	11.56
21	3.12	0.08	11.72	1.38	0.94	11.73
22	3.40	0.08	11.80	3.77	0.97	11.77
23	3.52	0.07	11.80	4.14	0.97	11.78
24	3.16	0.08	11.89	4.28	0.97	11.74
25	5.13	0.05	11.95	7.01	1.04	11.93
26	6.53	0.02	11.91	10.87	1.15	12.03
27	12.53	0.01	12.15	21.53	1.26	12.28
28	16.43	0.01	12.45	20.00	1.35	12.39
29	19.62	0.00	12.35	20.65	1.42	12.45
30	20.13	0.00	12.35	21.60	1.51	12.46

**Tableau 8. Résultats des analyses des filtrats à l'équilibre – du potentiel zêta et calcul du C/S par méthode des restes – calcul du pH à partir de [CaO] et [SiO<sub>2</sub>] en respectant l'électroneutralité**

Une seconde série d'échantillons a été synthétisée pour compléter la courbe de solubilité, les résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau suivant :

Ech.	CaO (mmol)	SiO <sub>2</sub> (mmol)	[CaO] (mmol.L <sup>-1</sup> )	[SiO <sub>2</sub> ] (mmol.L <sup>-1</sup> )	C/S
A	43.1	43.1	3.68	0.088	0.98
B	44.4	41.9	4.77	0.058	1.03
C	45.4	41.1	5.57	0.048	1.07
D	46.6	39.9	6.45	0.032	1.13
E	47.8	38.7	8.75	0.018	1.18
F	49.1	37.5	11.46	0.012	1.23

**Tableau 9. Quantités de réactifs dans 250 mL de solution - Résultats des analyses des filtrats à l'équilibre –du C/S par méthode des restes**

Les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur ces échantillons ont permis de vérifier la nature des produits synthétisés. Dans ces conditions, le produit obtenu est un C-S-H et aucune trace de Portlandite ou de calcite n'est identifiée. Pour les faibles C/S, notamment les points proche de 0.66, des traces de silice non détectables peuvent être présentes.

Dans le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, en suspension diluée l'eau peut être considérée en large excès, la concentration en H<sub>2</sub>O est alors supposée constante. La dimension du système est réduite de 3 à 2, et permet une représentation dans un espace cartésien bidimensionnel. La solubilité du C-S-H est alors décrite à partir des concentrations à l'équilibre en chaux et silice. La courbe d'évolution du rapport C/S en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium en solution décrit la variation de stoechiométrie de la phase solide, i.e. du C-S-H seul ou d'un mélange de C-S-H et de silice. La courbe d'évolution du potentiel zêta en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium en solution décrit les propriétés l'interface solide/solution. L'ensemble de ces résultats est rapporté sur les figures 35 à 40.

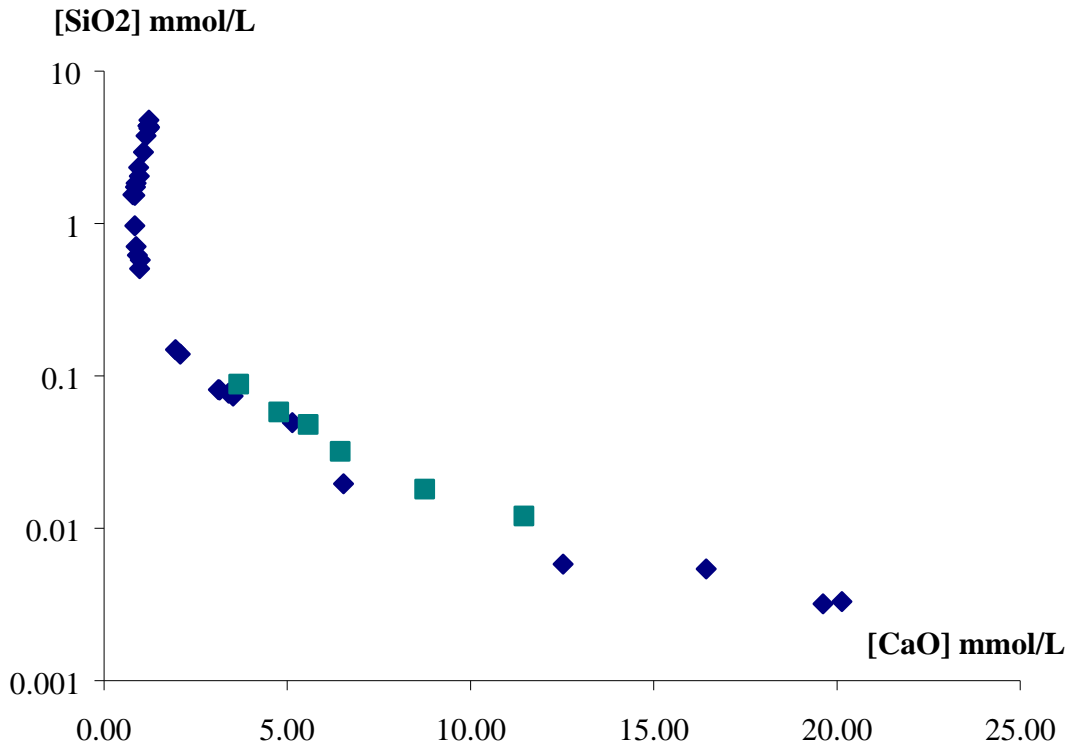


Figure 35. Solubilité du C-S-H établi à partir des concentrations en chaux et silice données dans le Tableau 8 en bleu et du Tableau 9 en vert

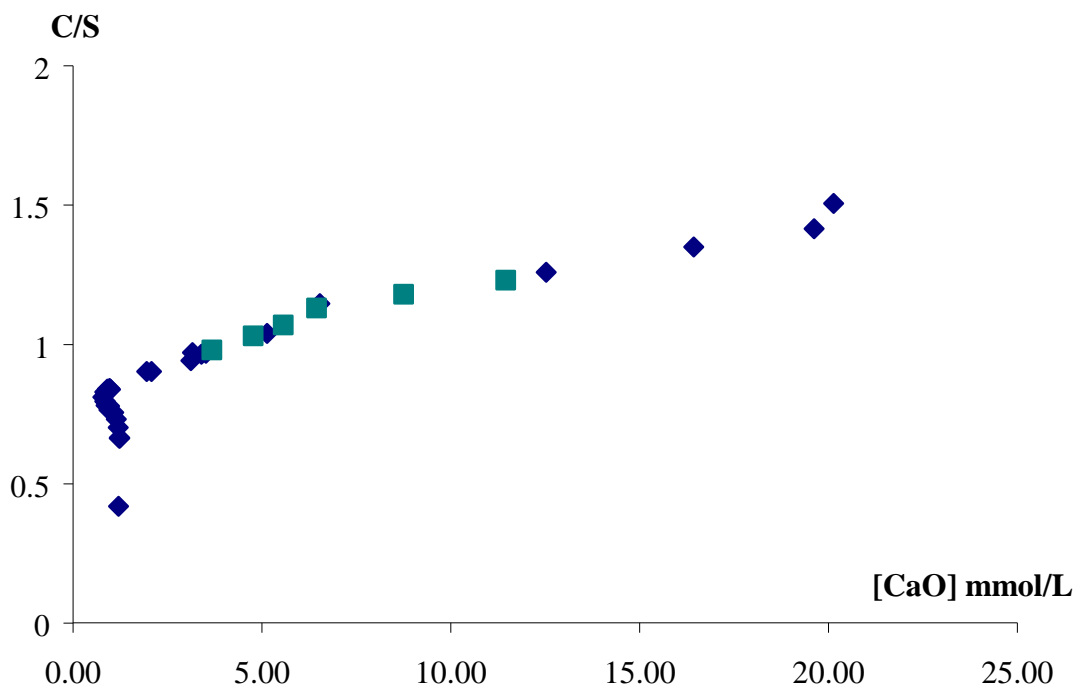
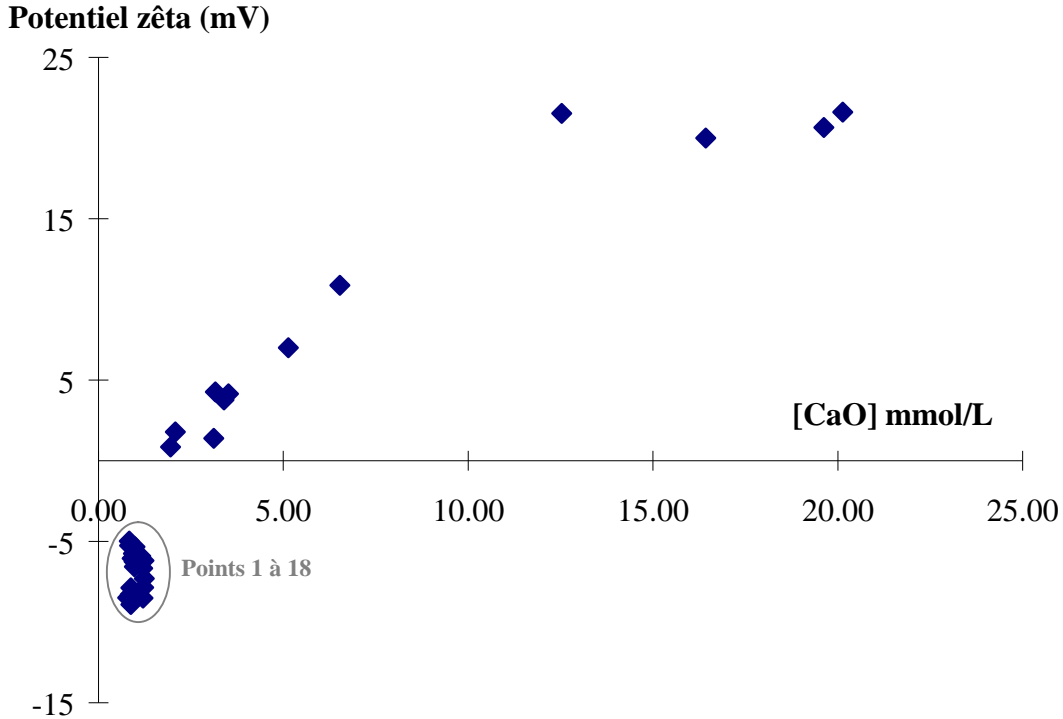


Figure 36. Evolution du rapport C/S en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium à l'équilibre (données du Tableau 8 en bleu et du Tableau 9 en vert)



**Figure 37. Evolution du potentiel zêta en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium (données tableau 8) – Les échantillons 1 à 18 ont une concentration [CaO] inférieure à 2 mmol.L<sup>-1</sup> et ont une charge apparente négative. Ces points présentent une dispersion importante. Les échantillons 19 à 30, supérieurs à 2 mmol.L<sup>-1</sup>, ont tous une charge apparente positive.**

L'ensemble de ces résultats est en accord avec les études antérieures [19, 75, 105]. Il semble cependant intéressant de préciser ces résultats sur un domaine plus restreint compris entre 0 et 2 mmol.L<sup>-1</sup> d'hydroxyde de calcium. En effet, dans ce domaine les données expérimentales sont resserrées et ont un comportement particulier. La solubilité, les évolutions du rapport C/S et du potentiel zêta sont détaillées respectivement sur les figures 38, 39 et 40.



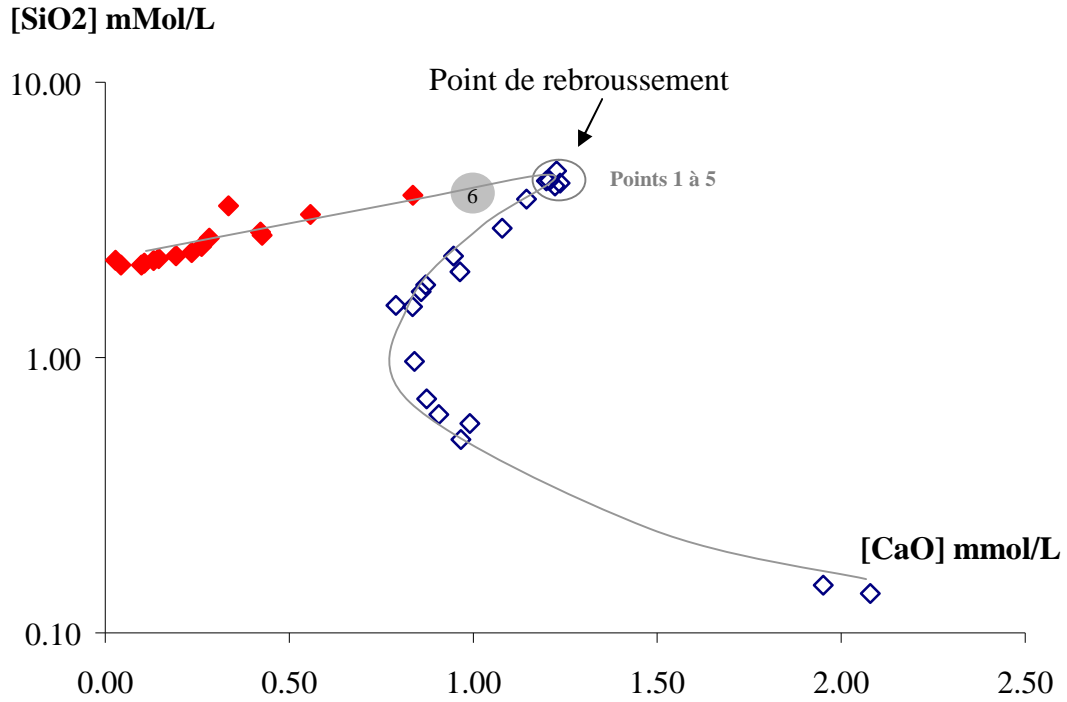


Figure 38. Courbe de solubilité de la silice en rouge et du C-S-H en bleu (respectivement à partir des points 1 à 18 du tableau 6 et du tableau 8) – tracé schématique des solubilités en gris – Les points 1 à 5 ont la même composition à l'équilibre pour des mélanges initiaux différents.

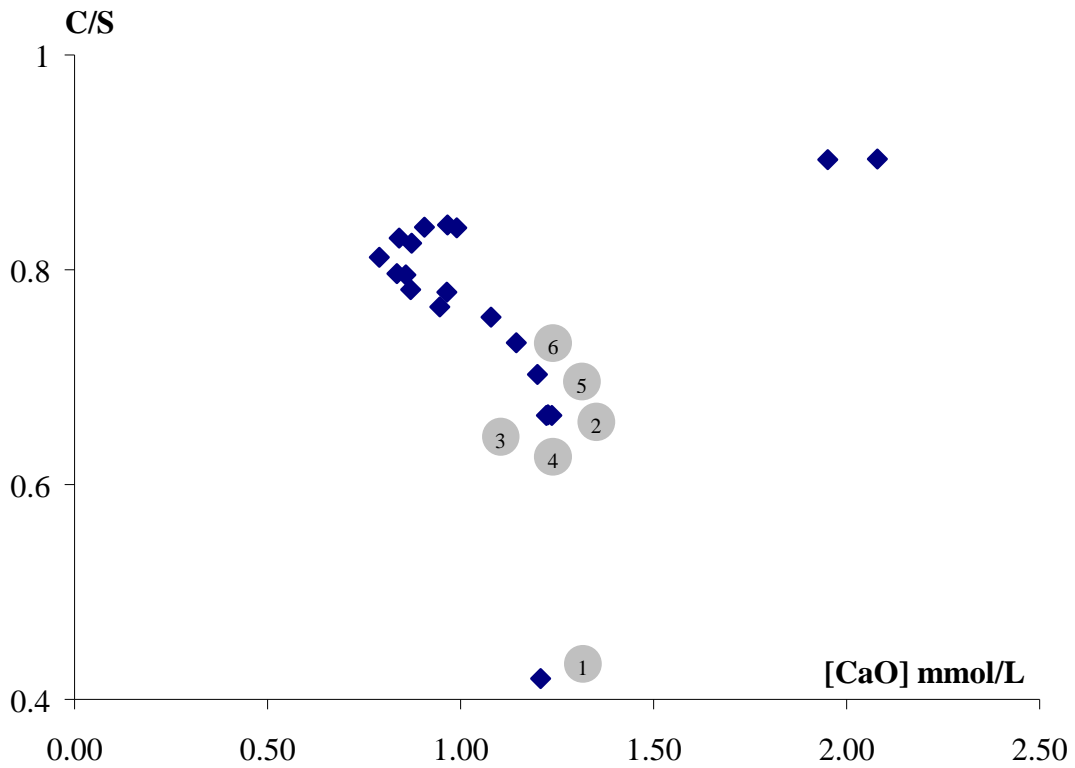
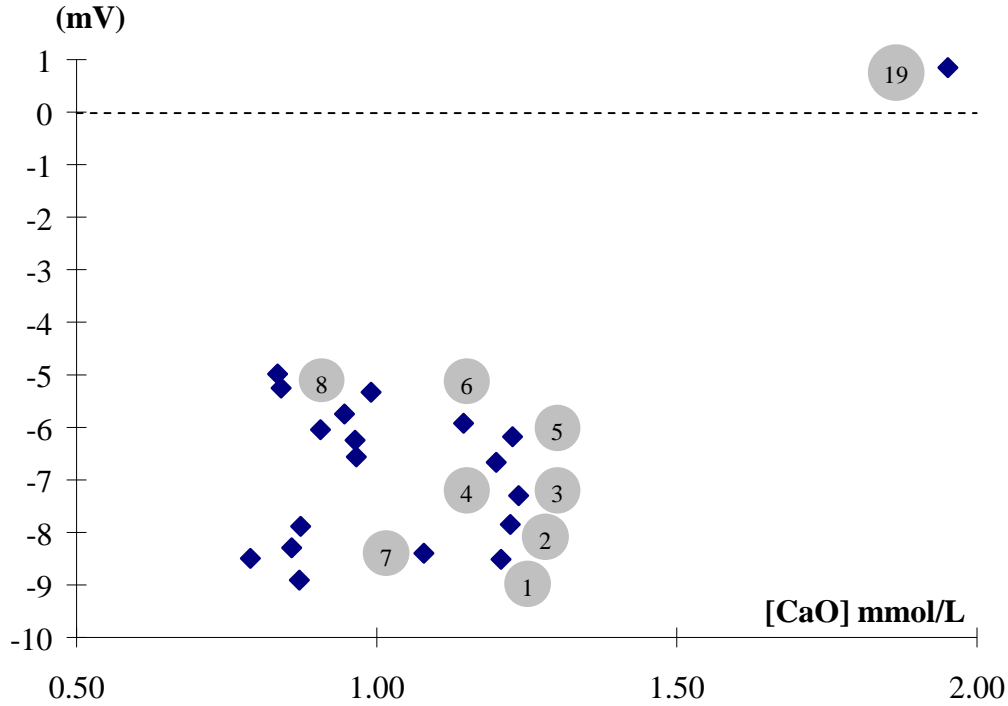


Figure 39. Evolution du rapport C/S en fonction de la concentration en chaux à l'équilibre entre 0 et 2.5 mmol.L<sup>-1</sup> d'hydroxyde de calcium – les points expérimentaux 1 à 6 sont numérotés et montrent le point invariant caractéristique de la coexistence de la silice et du C-S-H.



**Figure 40. Evolution du potentiel zêta en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium (données tableau 8) – Les points 1 à 6 sont tous négatifs mais présentent une charge apparente qui varie pour une composition identique. Les points 7 à 18 présentent une dispersion importante qui peut être causée par la variation non monotone de la concentration en hydroxyde de calcium.**

Bien que la composition des mélanges initiaux soit différente, les concentrations en solution à l'équilibre correspondant aux mélanges 1 à 5 sont identiques, caractéristique d'un point invariant dans le diagramme d'équilibre. D'après la règle de Gibbs la variance est :

$$v = c + n - \{$$

Où  $v$  est la variance,  $c$  le nombre de constituants indépendants,  $n$  le nombre de paramètres intensifs  $T$  et  $P$ , et  $\{$  le nombre de phases présentes.

Dans notre système, nous avons 3 constituants indépendants : CaO, H<sub>2</sub>O et SiO<sub>2</sub>, et nous fixons la température et la pression constantes :  $n = 0$ .

Si la variance est nulle, trois phases doivent coexister, la solution, la silice et le C-S-H.

Les données expérimentales permettent donc de mettre en évidence le point invariant où coexistent la silice et le C-S-H :

- Dans la solution, la superposition de la courbe de solubilité des C-S-H à celle de la silice exprimée en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium, montre un point de rebroussement (Figure 38). Les points correspondant aux synthèses de faibles C/S (points 1 à 5) s'accumulent autour d'une même valeur de concentration en chaux et en silice à l'équilibre (4.3 mmol/L [SiO<sub>2</sub>], 1.2 mmol/L [CaO]). Ce point détermine précisément le point invariant où la silice et le C-S-H coexistent.

Lorsque la concentration en silice diminue, la concentration en hydroxyde de calcium diminue jusqu'à une valeur limite de 0.8mmol.L<sup>-1</sup> puis augmente jusqu'à atteindre la solubilité de la Portlandite. Ce résultat est conforme aux travaux antérieurs [105].

- Dans le solide, le rapport C/S n'évolue pas linéairement avec la concentration en chaux à l'équilibre (Figure 39). Le rapport C/S évolue initialement verticalement pour une même concentration en hydroxyde de calcium à l'équilibre pour les points avec un rapport C/S compris entre 0.42 et 0.70. En effet, les échantillons 1 à 5 sont en équilibre avec la même solution mais n'ont pas le même rapport C/S dans le solide. La variation du C/S correspond alors à des mélanges de silice et de C-S-H en proportion croissante de C-S-H [17, 75].

A partir d'un C/S proche de 0.75, la concentration en calcium diminue légèrement alors que le rapport C/S augmente. Au delà, le rapport C/S augmente presque linéairement avec la concentration en chaux. Ces variations sont expliquées par une modification de la structure des C-S-H, principalement à partir de la création de défauts dans les chaînes silicatées et de l'adsorption de calcium [33].

- A l'interface solide-solution, le potentiel zêta augmente globalement avec la concentration en hydroxyde de calcium à l'équilibre, conformément à ce qui a été décrit dans le chapitre bibliographique. Cependant pour des concentrations en chaux autour de 1 mmol.L<sup>-1</sup>, des potentiels différents sont mesurés. Encore une fois, ce comportement du potentiel zêta peut être associé à une transition de phase entre la silice et le C-S-H. En effet, en faisant une analogie avec la courbe de C/S, il peut être admis que pour les premiers points 1 à 6, le potentiel zêta mesuré est l'expression

d'un potentiel zêta apparent correspondant à une moyenne entre le potentiel zêta du C-S-H et celui de la silice (-25 mV, voir précédemment).

Les échantillons 7 à 18 présentent une dispersion qui peut s'expliquer par la concentration en hydroxyde de calcium qui ne varie pas monotonement.

Le point isoélectrique est proche de la valeur trouvée dans la littérature qui est de 2 mmol.L<sup>-1</sup> en calcium [7, 33].

L'évolution de ces seules grandeurs ne permet pas de mettre en évidence d'autres points invariants qui pourraient être caractéristiques de la coexistence de différentes phases C-S-H

*(ii) Morphologies du C-S-H avec une solution d'hydratation sous saturée par rapport à la Portlandite*

Les échantillons ont été étudiés au microscope électronique en transmission afin d'évaluer l'évolution de la morphologie du C-S-H avec la concentration en hydroxyde de calcium. Dans la littérature, les études réalisées sur des ciments hydratés mènent à une classification de plusieurs types de C-S-H en fonction de l'environnement d'hydratation des grains du ciment (inner-product et outer-product). Cette classification différencie essentiellement les grains hydratés de la porosité comblée par des hydrates [108]. L'étude par microscopie en transmission électronique sur des échantillons synthétisés à partir de C<sub>3</sub>S et de silice à 90°C montre un changement de morphologie des outerproducts avec le rapport C/S. Pour des C-S-H avec un C/S proche de 1.24, les micrographies montrent un amas de petites particules, alors que pour des C-S-H avec un C/S proche de 1.8 de longues fibres alignées sont mises en évidence [25].

Dans la mesure où les synthèses sont effectuées en suspensions diluées, la morphologie des échantillons synthétisés à 25°C à partir de chaux et de silice peut être comparée aux outerproducts définis dans la littérature [108].

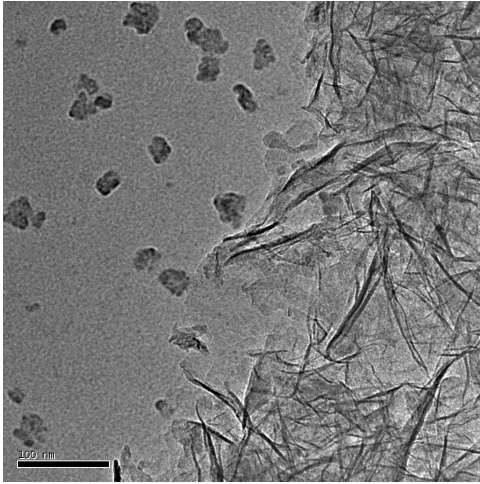


Photo 1 : C-S-H de rapport C/S=0.66, synthétisé avec un rapport L/S=50 à 25°C, grandissement 40kx

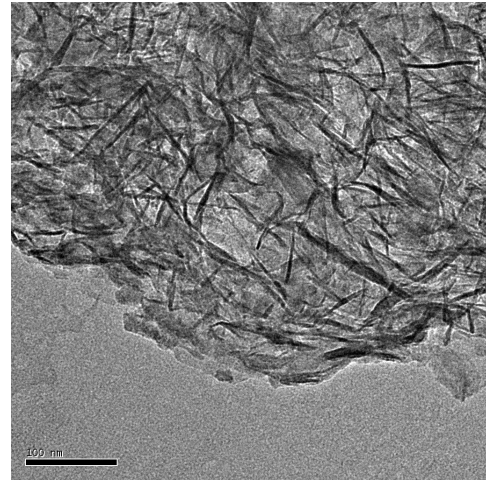


Photo 2 : C-S-H de rapport C/S=0.75, synthétisé avec un rapport L/S=50 à 25°C, grandissement 40kx

Sur les micrographies de C-S-H de rapport C/S=0.66, le C-S-H forme un amas de particules enchevêtrées relativement aéré. Les petites particules présentes à gauche de la micrographie correspondent aux fines particules de silice qui n'ont pas encore été dissoutes. Ce mélange est caractéristique du premier invariant, il met en évidence la coexistence de silice et de C-S-H.

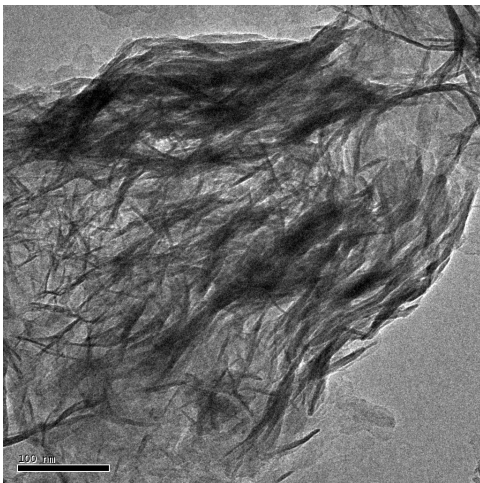


Photo 3 : C-S-H de rapport C/S=1.00, synthétisé avec un rapport L/S=50 à 25°C, grandissement 40kx

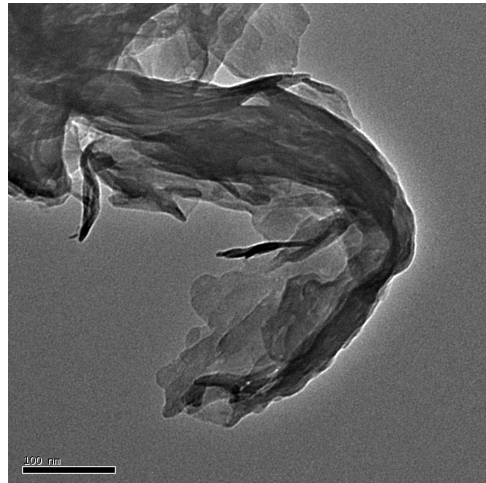


Photo 4 : C-S-H de rapport C/S=1.04, synthétisé avec un rapport L/S=50 à 25°C, grandissement 40kx

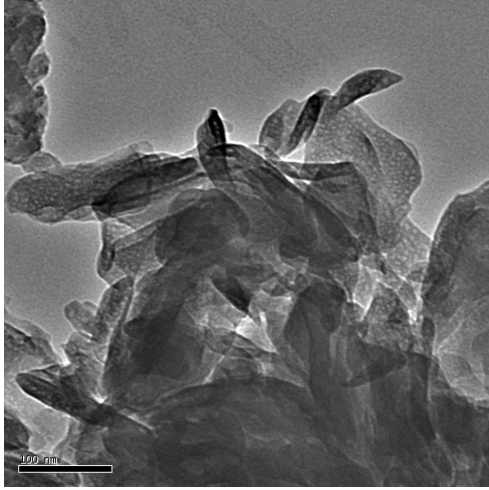


Photo 5 : C-S-H de rapport C/S=1.15, synthétisé avec un rapport L/S=50 à 25°C, grandissement 40kx

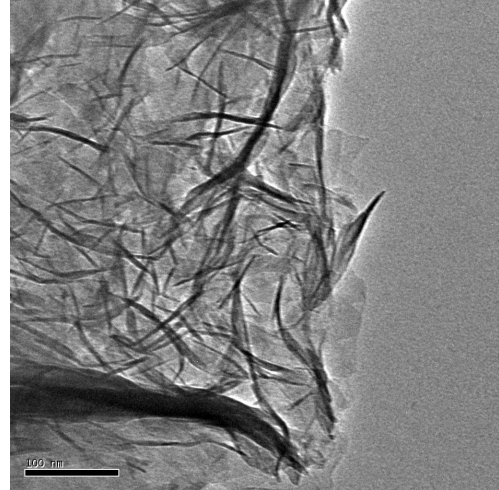


Photo 6 : C-S-H de rapport C/S=1.20, synthétisé avec un rapport L/S=50 à 25°C, grandissement 40kx

Les micrographies de C-S-H avec des rapports compris entre 0.75 et 1.52 montrent une évolution continue de l'arrangement des particules de C-S-H. Toutefois, il paraît raisonnable de considérer deux types d'arrangement sur cette gamme de C/S. En effet pour les faibles C/S, les particules sont orientées de manière très aléatoire avec une porosité intergel importante. En augmentant le C/S, les particules ont tendance à s'agglomérer pour former des ensembles denses de plusieurs particules superposées.

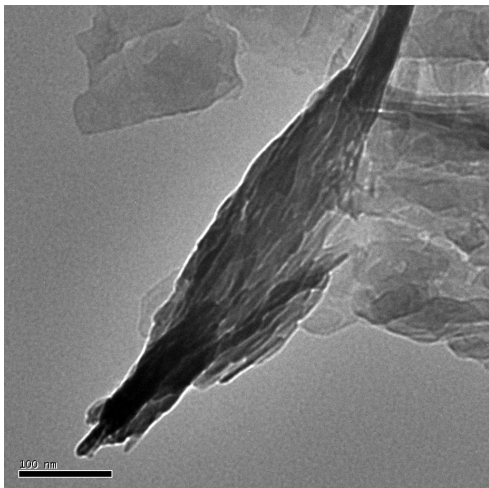


Photo 7 : C-S-H de rapport C/S=1.27, synthétisé avec un rapport L/S=50 à 25°C, grandissement 40kx

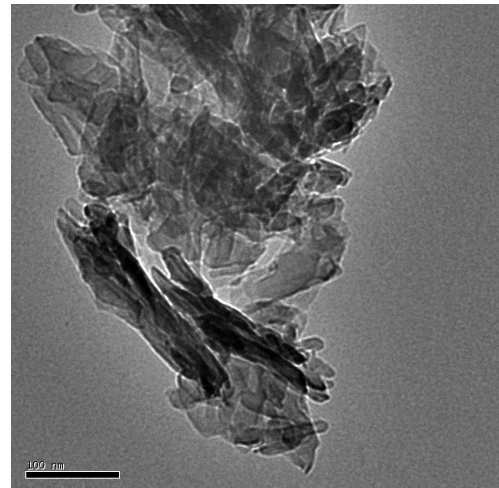


Photo 8 : C-S-H de rapport C/S=1.42, synthétisé avec un rapport L/S=50 à 25°C, grandissement 40kx

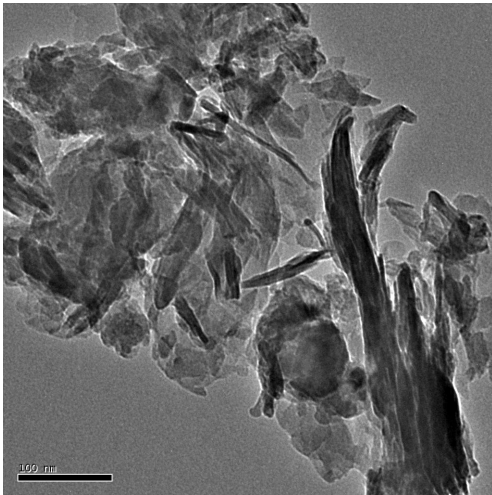


Photo 9 : C-S-H de rapport C/S=1.52, synthétisé avec un rapport L/S=50 à 25°C, grandissement 40kx

Bien qu'une évolution certaine dans la morphologie des agrégats de C-S-H puisse être observée, ces micrographies ne montrent pas une discontinuité qui pourrait être caractéristique de l'existence de phases différentes. En revanche elles révèlent toutes la nature nano-particulaire des C-S-H préparés dans ces conditions, avec parfois la possibilité d'identifier des particules isolées.

*(iii) Cristallinité des particules*

Lorsque les conditions sont favorables, c'est-à-dire que lorsque les nanoparticules sont suffisamment dissociées et planes, il est possible de réaliser un cliché de diffraction où les taches de diffractions apparaissent. Toutefois, la répétabilité de ce cliché de diffraction est difficile, ce qui rend cette observation relativement unique. Dans des conditions moins favorables, les taches disparaîtraient au profit d'anneaux du fait de la superposition de plusieurs particules.

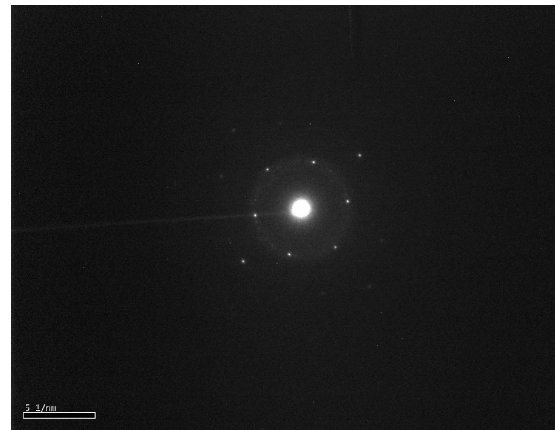
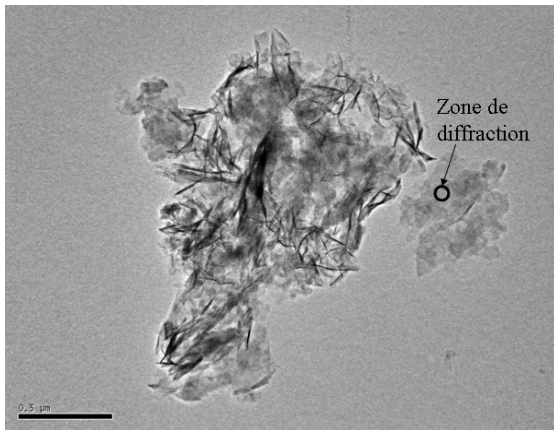


Photo 10 : C-S-H de rapport C/S = 0.90, synthétisé avec un rapport L/S de 50 à 25°C, grandissement 40kx

Photo 11 : Cliché de diffraction associé à la zone de diffraction

Le cliché de diffraction a été indexé et comparé au cliché de diffraction simulé de la tobermorite d'après le modèle de Hamid.

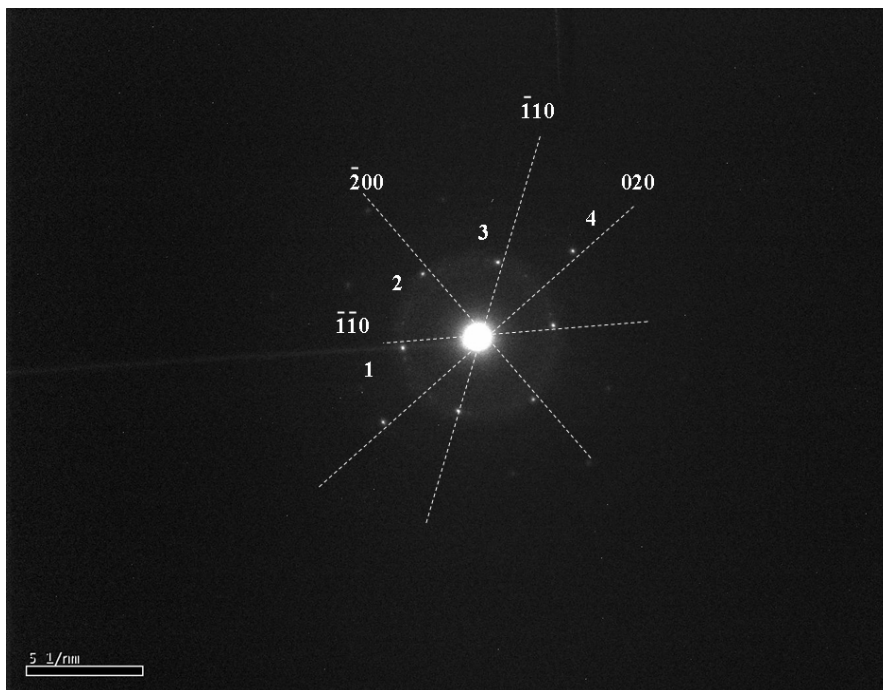


Photo 12 : Cliché de diffraction indexé d'après le modèle de tobermorite de Hamid

Les distances dans l'espace réciproque entre les points notés 1, 2, 3, 4 et le point (0,0,0) sont mesurées et comparées aux valeurs tirées des points simulés de la tobermorite d'après l'indexation des directions cristallographiques. Les valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous :



	Point n°1	Point n°2	Point n°3	Point n°4
d* (nm <sup>-1</sup> ) C-S-H	3.317	3.620	3.306	5.548
d* (nm <sup>-1</sup> ) tobermorite	3.248	3.580	3.248	5.420

**Tableau 10. Indexation des taches de diffraction et comparaison avec le cliché simulé de la tobermorite**

Les angles entre les différentes directions cristallographiques ont également été vérifiés. L'écart très faible entre le cliché de diffraction du C-S-H et celui de la tobermorite tend à confirmer la pertinence du modèle de la tobermorite-11Å pour rendre compte de la structure des C-S-H.

#### *(iv) Données spectroscopiques*

Les spectres de RMN du <sup>29</sup>Si sur des échantillons de C-S-H dont le rapport C/S est compris entre 0.70 et 1.05 ont été étudiés pour quantifier l'évolution de la longueur des chaînes silicates. Nous nous sommes particulièrement attachés à décrire les C-S-H de faibles rapports C/S où les variations sont les plus importantes. Il y a beaucoup de résultats publiés dans la littérature, mais peu ont été obtenus à partir de spectres RMN enregistrés dans des conditions quantitatives (temps d'attente entre chaque excitation inférieur au temps de relaxation) et la décomposition est souvent faite sans tenir compte des contraintes structurales. Le meilleur fit numérique n'est pas forcément le plus physiquement correct.

Les spectres <sup>29</sup>Si RMN ont été obtenus sur un BRUKER AVANCE I, 300 Wide Bore (aimant large trou, avec un champ magnétique de 7.02T) avec une sonde de 7mm et une fréquence de rotation de 5kHz. La référence externe de déplacement chimique utilisée est le tétrakis(triméthyl)silyle (TKS) dont le spectre de silicium possède deux raies fines à -9.8 ppm et -135.0ppm. Le temps d'attente est de 240s avec temps d'acquisition compris entre 24 et 72 heures et un nombre de scans compris entre 256 et 1024. Les acquisitions ont été réalisées par simple excitation avec un angle d'impulsion de  $\pi/2$  et une durée de 8μs avec un découplage du proton. Les spectres ont été décomposés en 4 raies d'après l'attribution de Klur [58] une raie Q<sub>1</sub> vers -78.8 ppm et 3 raies Q<sub>2</sub> : la raie correspondant aux Q<sub>2</sub> non pontants

vers -85.4 ppm et 2 raies pour les Q<sub>2</sub> pontants. La première vers -82.1 ppm correspond à des silicates protonés, l'autre vers -83.9 ppm correspondant aux silicates proches d'ions Ca.

Les décompositions ont été effectuées en respectant la structure « dreierketten », c'est-à-dire en fixant comme principale contrainte que la somme des intensités des raies associées aux silicates pontants soit égale à la moitié de la raie associée aux silicates non pontants.

La démarche pour la décomposition a été de :

- traiter tous les spectres en même temps avec une forme et une largeur à mi-hauteur identiques
- autoriser des formes de raies différentes pour chaque site (la même dans tous les échantillons)
- autoriser une petite variation individuelle pour chaque site à partir de la première manipulation

Cette démarche a permis d'obtenir une décomposition satisfaisante (Figure 41) qui donne une distribution quantitative des différents silicates :

Rapport C/S	0.70	0.75	0.80	0.90	1.00	1.05
% tétraèdre Q <sub>2</sub> non pontant	63.2	60.7	62.1	53.4	54.0	42.6
% tétraèdre Q <sub>2</sub> pontant	31.5	30.3	31.0	26.7	27.0	21.3
% tétraèdre Q <sub>1</sub>	5.4	9.0	6.9	19.9	19.1	36.1
Longueur de chaîne	37.1	22.2	29.0	10.1	10.5	5.5

Tableau 11. Population des différentes raies

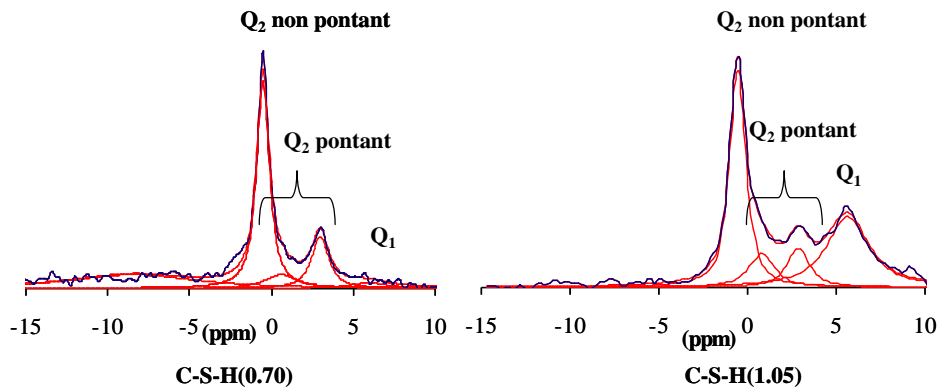


Figure 41. Décomposition des spectres <sup>29</sup>Si RMN pour un C-S-H de rapport C/S égal à 0.7 et 1.05. Les spectres sont recentrés sur -85 ppm

La figure précédente permet également de noter que l'intensité de la raie associée aux silicates pontants proches d'ion calcium (à -83.9 ppm) augmente avec le C/S alors que la raie associée aux silicates pontants protonés (à -82.1 ppm) diminue. Ce résultat est cohérent avec l'idée d'un enrichissement de la structure par des ions calcium.

b. Le C-S-H préparé dans une solution d'hydratation sursaturée par rapport à la Portlandite

*(i) Données physico-chimiques*

Ces échantillons ne peuvent être obtenus qu'à partir de l'hydratation de silicates tricalcique ou dicalcique. Pour obtenir une hydratation complète rapidement nous avons utilisé un mélange de C<sub>3</sub>S et de germes de C-S-H stabilisés suivant la technologie Xseed développée par BASF. Durant l'hydratation, la concentration en calcium est maintenue constante artificiellement et supérieure à la solubilité de la Portlandite à l'aide d'un dispositif approprié. La méthode est décrite en détail dans la partie méthodologie (voir Chapitre II.A.2.d(iv)). Les concentrations mesurées à la fin de l'hydratation et la stoechiométrie du C-S-H correspondant aux échantillons préparés sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Ech. N°	[Ca] consigne (mmol.L <sup>-1</sup> )	Volume d'eau ajouté (mL)	C/S final	[Ca] final (mmol.L <sup>-1</sup> )	[Si] final (μmol.L <sup>-1</sup> )
1	26	460	1.61	25.67	6
2	25	482	1.62	24.60	4
3	24	507	1.59	24.07	6

**Tableau 12. Données de synthèse du C-S-H dans des solutions sursaturées par rapport à la Portlandite**

Le solide obtenu est analysé par diffraction des rayons X pour vérifier l'absence de Portlandite et de C<sub>3</sub>S (Figure 42).

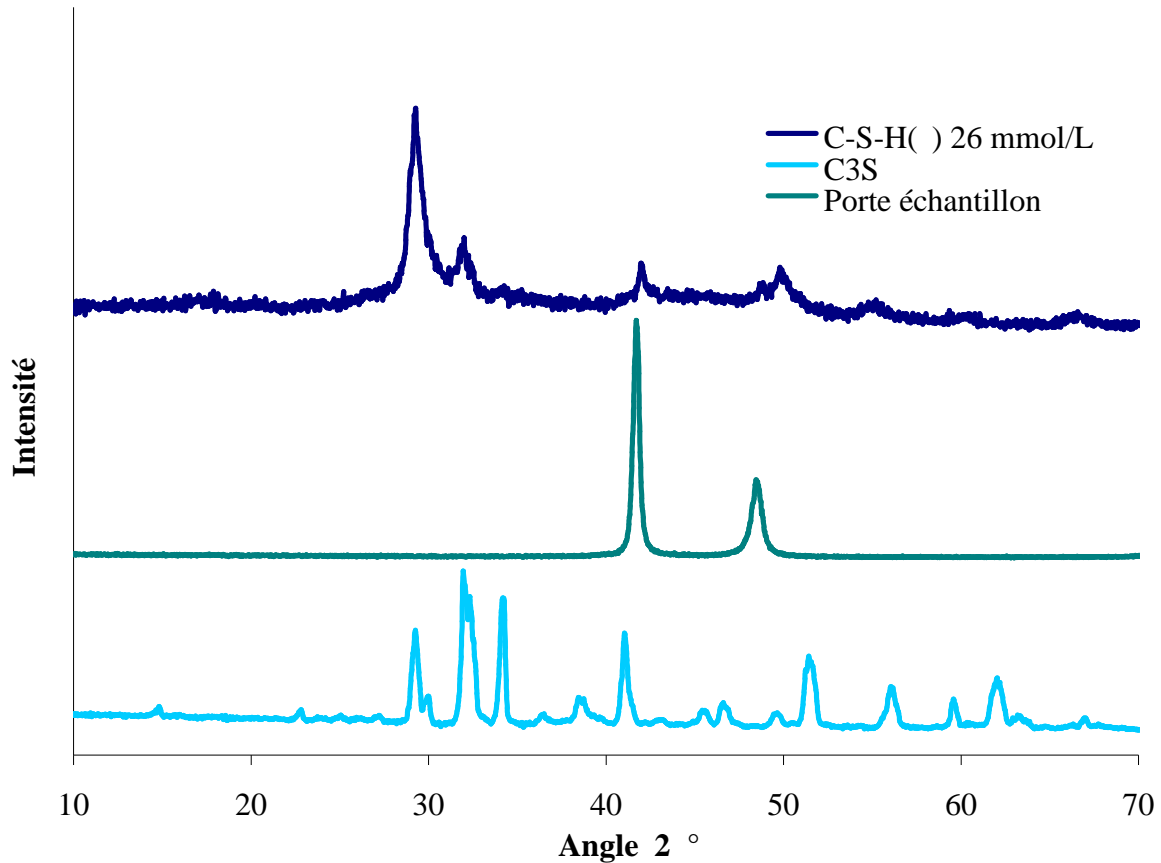


Figure 42. Diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon n°1 de C-S-H gamma – comparaison avec le diffractogramme du C<sub>3</sub>S.

## 2. Modélisation

### a. Modélisation de la courbe de solubilité

Dans la partie bibliographique nous avons vu, que les premiers modèles thermodynamiques considèrent une infinité de phase pour décrire la solubilité des C-S-H. Ces modèles permettent de rendre compte de la solubilité des hydrates de manière déconnectée de toute considération structurale. Par la suite, les différentes propositions sur la structure des C-S-H, notamment celle proposant 3 phases : C-S-H( ) ( $C/S < 1$ ), C-S-H( ) ( $1 < C/S < 1.5$ ) (et le C-S-H( ) ( $C/S > 1.5$ )), ont permis d'établir un premier lien entre structure et solubilité. Il en découle qu'une solubilité différente existerait pour chaque phase de C-S-H, dont le  $K_s$  et la stoechiométrie sont à déterminer. L'équation générale de dissolution du C-S-H peut s'écrire comme :



Le produit de solubilité s'écrit alors comme :  $K_s = \frac{(Ca^{2+})^x \times (H_4SiO_4)}{(H^+)^{2x}}$

Alors :  $\text{Log}(K_s) = x\text{Log}(Ca^{2+}) + \text{Log}(H_4SiO_4) - 2x\text{Log}(H^+)$

Il s'en déduit que :  $\text{Log}(H_4SiO_4) = \text{Log}(K_s) - x(\text{Log}(Ca^{2+}) + 2\text{pH})$

Habituellement, les courbes de solubilité sont tracées avec la concentration en silice totale exprimée en fonction de la concentration en calcium total et projetées dans le plan ([Si],[Ca]). Les variations de pH avec les concentrations ne sont alors pas mises en évidence sur ces diagrammes.

En traçant  $\text{Log}(H_4SiO_4)$  en fonction de  $-(\text{Log}(Ca^{2+}) + 2\text{pH})$ , l'ordonnée à l'origine représente le  $K_s$ , et la pente représente le rapport stoechiométrique C/S du solide. Nous avons tracé l'évolution de nos données expérimentales selon cette représentation sur la figure ci-dessous :

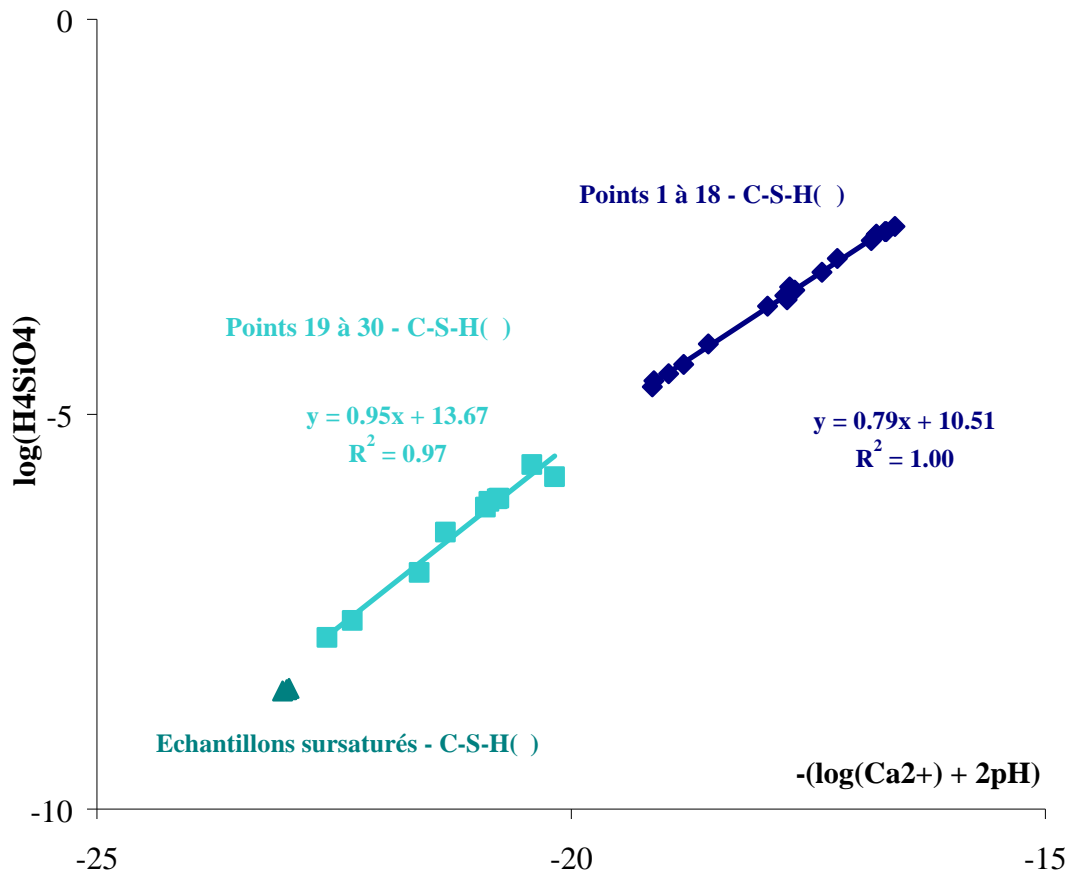


Figure 43. Comparaison entre les différents points expérimentaux sous-saturés et sursaturés par rapport à la Portlandite exprimés comme le logarithme de l'activité en H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> en fonction de la somme de l'activité de Ca<sup>2+</sup> et du pH. Les points sont répartis pour avoir le meilleur fit.

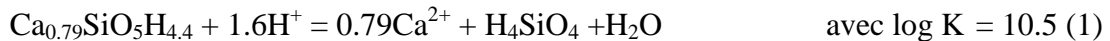
Ce mode de représentation (Figure 43) donne plusieurs informations importantes concernant la solubilité des C-S-H :

- Une rupture de pente entre les points expérimentaux est effectivement mise en évidence. Elle correspond à une transition entre 1 et 3 mmol.L<sup>-1</sup> de calcium, qui est caractéristique de deux produits de solubilité distincts
- La pente donne directement le rapport C/S du solide qui se dissout. Or, il apparaît que même si l'hydrate possède une stoechiométrie qui évolue continûment, un unique produit de solubilité permet de décrire plusieurs stoechiométries apparentes.

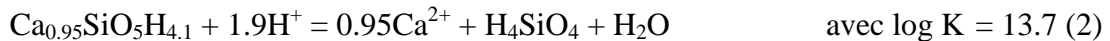
Ainsi, pour le C-S-H de plus faible C/S (compris entre 0.66 et 1) que nous noterons C-S-H( ), Log K<sub>s</sub> = 10.52 et C/S = 0.79. Pour le C-S-H de C/S compris entre 1 et 1.5 que nous noterons C-S-H( ), le Log K<sub>s</sub> = 13.67 et C/S = 0.95. La faible variation de concentration en calcium pour les échantillons préparés dans les solutions sursaturées par rapport à la portlandite ne permet pas de déterminer ces caractéristiques, toutefois les points représentatifs ne s'alignent pas sur les droites des régressions précédentes. Nous les appellerons C-S-H( ).

A partir de ces valeurs nous pouvons simuler les courbes de solubilité du C-S-H( ) et du C-S-H( ) en considérant leur équilibre de solubilité.

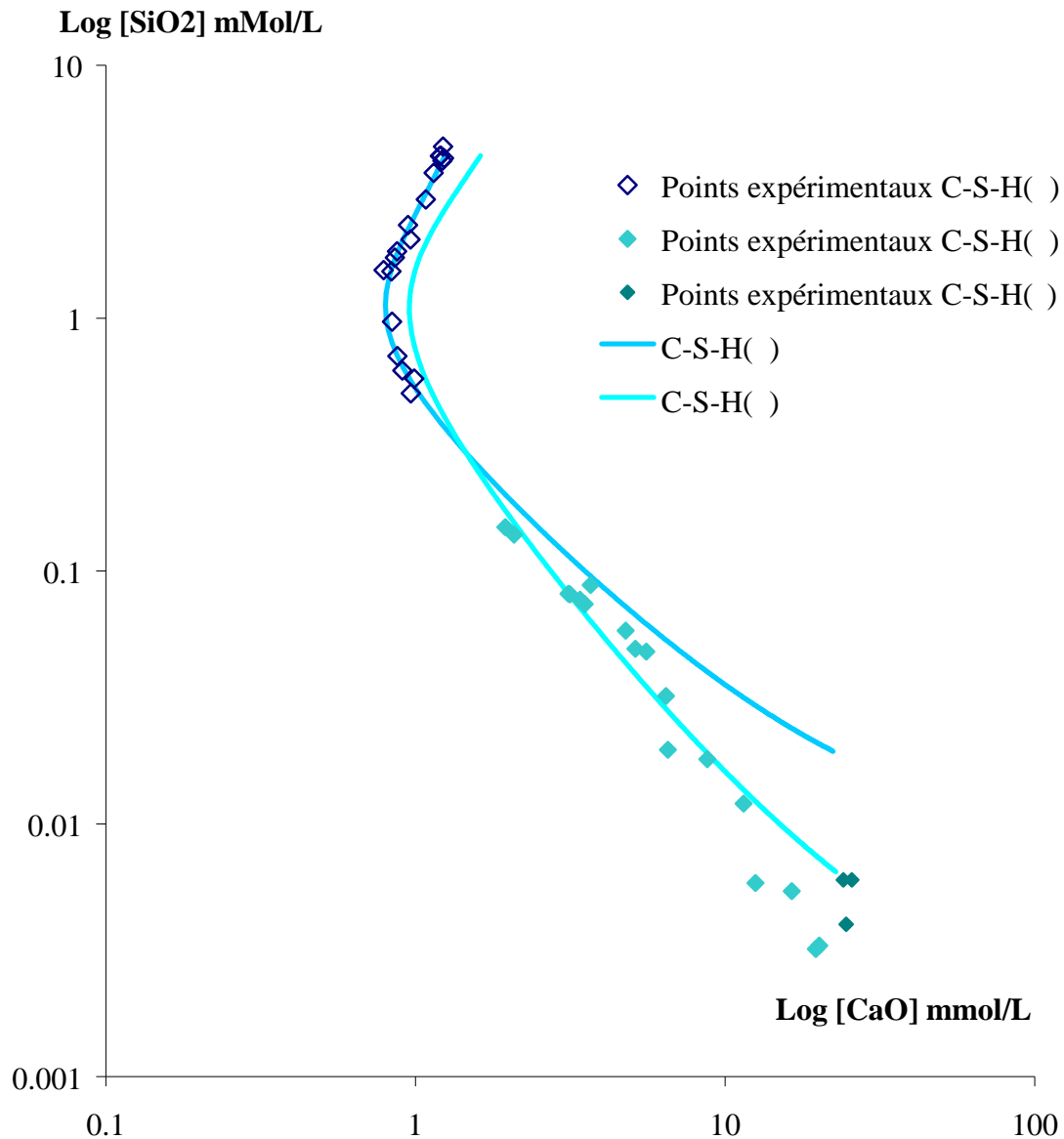
Le C-S-H( ) est décrit par l'équilibre de solubilité suivant :



Le C-S-H( ) dont la stoechiométrie est supérieure à celle du C-S-H( ), est décrit par l'équilibre de solubilité suivant:



La figure 44 montre que la prise en compte de ces seuls équilibres permet de décrire l'évolution de la solubilité des C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium.



**Figure 44.** Points expérimentaux et courbes de solubilité simulées du C-S-H( ) et du C-S-H( ) avec les produits de solubilité associés aux C-S-H définis ci-dessus  $\log K = 10.7$  et  $\log K = 13.7$

Compte tenu de l'approximation pour les très faibles concentrations en silicates due au manque de sensibilité de l'ICP-OES, la description de la solution d'équilibre du C-S-H( ) ne permet ni de déterminer une constante de solubilité ni un rapport C/S. Pour décrire qualitativement la solubilité du C-S-H( ), le produit de solubilité et sa constante ont été choisis de manière à fixer le point invariant entre le C-S-H( ) et le C-S-H( ) autour d'une concentration en hydroxyde de calcium de 22mmol/L. Nous savons également que sa stoechiométrie est supérieure à celle du C-S-H( ). Nous avons donc testé plusieurs produits

de solubilité avec un C/S supérieur à celui du C-S-H( ). Nous avons alors choisi une constante de solubilité pour fixer qualitativement le point invariant :

- C/S = 1.2 :  $\text{Ca}_{1.2}\text{SiO}_5\text{H}_{3.6} + 2.4\text{H}^+ = 1.3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 
  - avec  $\log K_{1.2} = 19.37$
- C/S = 1.3 :  $\text{Ca}_{1.3}\text{SiO}_{3.8}\text{H} + 2.6\text{H}^+ + 0.2\text{H}_2\text{O} = 1.3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$ 
  - avec  $\log K_{1.3} = 21.65$
- C/S = 1.4 :  $\text{Ca}_{1.4}\text{SiO}_5\text{H}_{3.2} + 2.8\text{H}^+ + 0.2\text{H}_2\text{O} = 1.4\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$ 
  - avec  $\log K_{1.4} = 23.95$
- C/S = 1.5 :  $\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.75}\text{H}_{0.5} + 3\text{H}^+ + 0.25\text{H}_2\text{O} = 1.5\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$  (3)
  - avec  $\log K_{1.5} = 26.25$

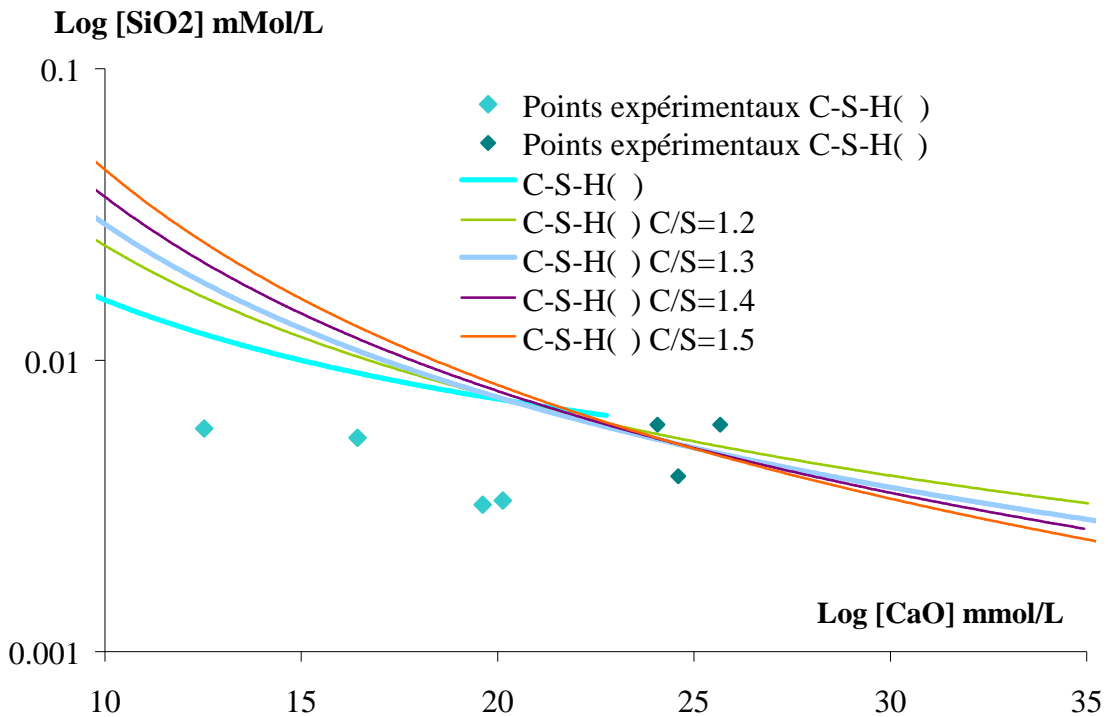


Figure 45. Courbes de solubilité simulées avec les produits de solubilité associés aux C-S-H définis ci-dessus – Choix d'un produit de solubilité, d'un rapport C/S et d'une constante de solubilité pour le C-S-H( )



Nous avons donc retenu le produit de solubilité dont la stoechiométrie du solide est 1.5. En effet, la variation avec le C/S ne permet pas de discriminer l'une de ces solutions. Nous avons donc choisi la valeur pour laquelle le rapport C/S est représenté par les C-S-H( ). Rappelons que le point important est que la solubilité du C-S-H( ) soit inférieure à celle du C-S-H( ) pour une concentration en hydroxyde de calcium supérieure à 22 mmol.L<sup>-1</sup>.

Ce type de description présente l'avantage de pouvoir statuer sur l'état d'équilibre du système et de la phase la plus stable dans ces conditions ([CaO], [SiO<sub>2</sub>], pH). Il impose deux autres point invariants correspondant respectivement à la coexistence du C-S-H( ) et du C-S-H( ) et à celle du C-S-H( ) avec le C-S-H( ).

Néanmoins, ces trois modèles demeurent incomplets. Comme dans le cas de la silice, si la concentration en silice totale en solution suit la bonne évolution avec la concentration en calcium total, la solubilité calculée avec le même mélange initial est toujours supérieure à la solubilité mesurée (Figure 46). Par ailleurs, les modèles ne rendent pas compte de l'évolution de la stoechiométrie (C/S) du solide et de sa structure (longueur des chaînes silicatées). Or c'est précisément ce point qui fait l'une des particularités des C-S-H.

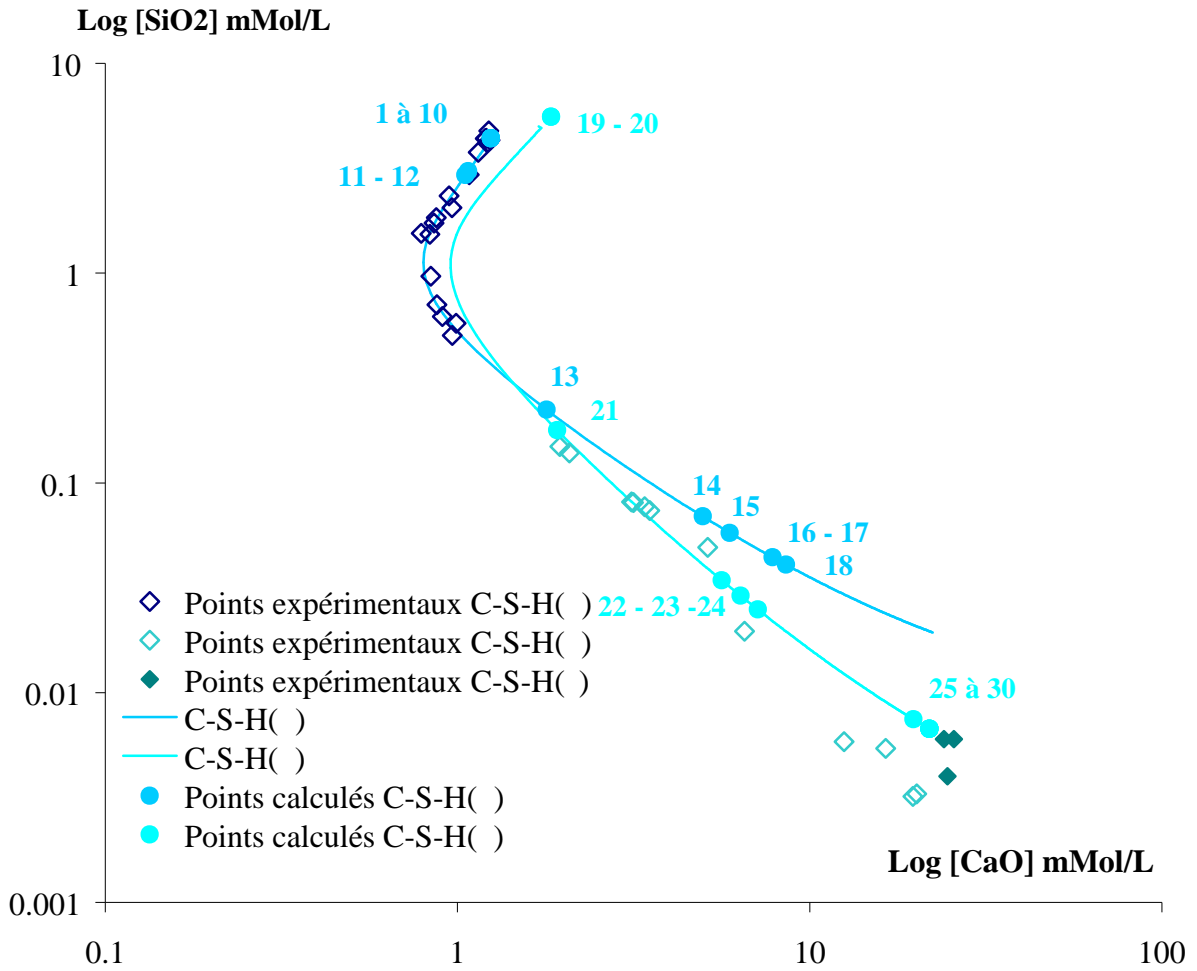


Figure 46. Calcul de la composition à l'équilibre à partir des mélanges initiaux à partir des produits de solubilité du C-S-H( ) et du C-S-H( ). Les points calculés suivent la numérotation du tableau 8. Les points calculés montrent l'écart entre la solubilité expérimentale et celle calculée.

Afin d'établir un modèle thermodynamique qui prédise de façon satisfaisante la composition de la solution à l'équilibre et qui rende compte de l'évolution de la stoechiométrie, nous avons développé le modèle proposé par Nonat [62]. En effet, la prise en compte des réactions de surface peut corriger cette erreur comme nous l'avons vu dans le cas de la silice.

#### b. Modélisation de la solubilité, de la structure et de la stoechiométrie des C-S-H

Le modèle développé antérieurement au laboratoire permet de simuler la solubilité, la stoechiométrie des C-S-H suivant la concentration en hydroxyde de calcium avec laquelle ils

sont en équilibre tout en respectant l'évolution structurale des chaînes silicatées et la charge de la surface. Il repose sur 4 types d'équilibre :

- L'équilibre de solubilité,
- L'équilibre de pontage des dimères de C-S-H par des orthosilicates
- L'équilibre de déprotonation des silanols
- L'équilibre de complexation du calcium avec les silanols.

Le premier est une propriété du bulk, les trois autres sont relatifs à la surface et dépendent donc de la densité de sites susceptibles de réagir à la surface et de l'étendue de la surface.

*(i) Les équilibres de solubilité des C-S-H*

Ce nouveau modèle est développé pour décrire l'ensemble des points expérimentaux, sur les domaines d'existence des C-S-H. Sachant que le C-S-H( ), le C-S-H( ) et le C-S-H( ) sont trois phases distinctes, trois équilibres de solubilité doivent être définis. Ils doivent vérifier plusieurs conditions :

- Leur stoechiométrie et produits de solubilité doivent être reliés à ceux définis respectivement dans les équilibres ((1) à (3)) définis précédemment.
- Satisfaire l'unité structurale des C-S-H qui correspond à la structure en « dreierket » des chaînes silicatées. La chaîne silicatée peut alors être représentée par un dimère, un pentamère, un octamère et de manière générale par une chaîne de longueur  $3n-1$  avec  $n=1, 2, 3...$

Le C-S-H( ) pour lequel un C/S de 0,79 rend compte de la solubilité peut être modélisé par une formule brute Ca<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>16</sub>H<sub>6</sub> ce qui correspond à un pentamère de silicates et un C/S de 0,8 .

Le C-S-H( ) pour lequel un C/S de 0,95 rend compte de la solubilité peut être modélisé par une formule brute Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sub>4</sub> ce qui correspond à un dimère de silicates et un C/S de 1.

L'incertitude sur la concentration en silicate pour le C-S-H( ), empêche d'appliquer la méthode numérique précédente (voir Chapitre III.B.2.a) pour connaître la stoechiométrie du solide se dissolvant. La longueur de la chaîne silicatée du C-S-H( ) doit cependant respecter la règle  $(3n-1)$  avec  $n=1, 2, 3...$  Plusieurs hypothèses peuvent être faites :

- une valeur de C/S=1,3 peut être obtenue en modélisant le C-S-H( ) par une formule brute (Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>H<sub>4</sub>(CaOH)<sub>2</sub> ce qui correspond à 3 dimères de silicates dont 2 des protons des silanols seraient substitués par des CaOH<sup>+</sup>
- une valeur de C/S=1,5 peut être obtenue en le modélisant par une formule brute (Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CaOH)<sub>2</sub> ce qui correspond à 2 dimères de silicates dont 2 des protons des silanols seraient substitués par des CaOH<sup>+</sup>.

Pour notre modèle, nous avons retenu l'hypothèse de deux dimères de silicate avec un rapport C/S = 1.5 (équilibre (3)).

Dans le modèle, le produit de solubilité du C-S-H( ) est donc défini à partir d'un pentamère, celui du C-S-H( ) à partir d'un dimère et celui du C-S-H( ) à partir de deux dimères. Trois blocs élémentaires sont donc définis comme représentés sur les schémas ci-dessous :

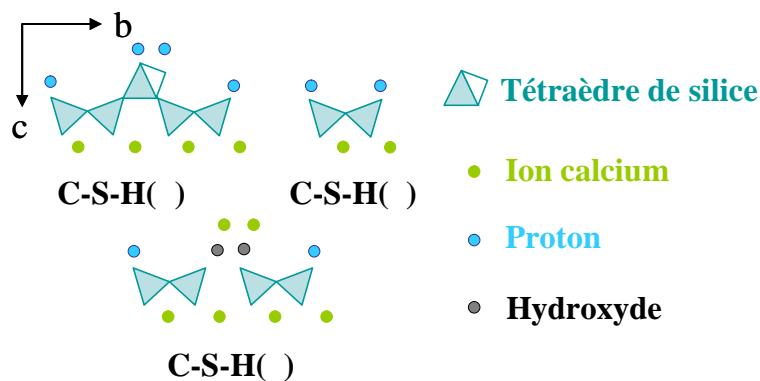
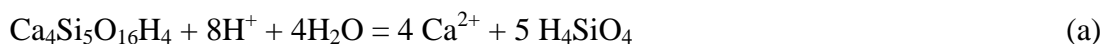


Figure 47. Représentation schématique des blocs élémentaires définissant les produits de solubilité des trois phases de C-S-H

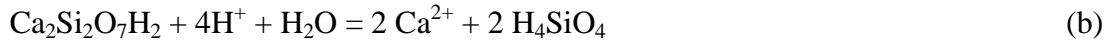
Pour chaque phase de C-S-H nous définissons un équilibre de solubilité distinct :

Pour le C-S-H( ), représenté par la formation du bloc élémentaire pentamérique, nous avons :



$$\text{Avec } K_a = \frac{(\text{Ca}^{2+})^4 (\text{H}_4\text{SiO}_4)^5}{(\text{H}^+)^8}$$

Pour le C-S-H( ), représenté par la formation du bloc élémentaire dimérique, nous avons :



$$\text{Avec } K_b = \frac{(\text{Ca}^{2+})^2 (\text{H}_4\text{SiO}_4)^2}{(\text{H}^+)^4}$$

Pour le C-S-H( ), représenté par la formation d'un bloc élémentaire composé de deux dimères, nous avons :



$$\text{Avec } K_c = \frac{(\text{Ca}^{2+})^6 (\text{H}_4\text{SiO}_4)^4}{(\text{H}^+)^{12}}$$

(ii) Définition de la surface des C-S-H

Il a été vu précédemment que, la surface des C-S-H est assimilée à la surface totale des feuillets et interfeuillets. Le modèle peut alors être ramené à la description d'une seule chaîne silicatée : un pentamère pour le C-S-H( ) ou un dimère pour le C-S-H( ). Cependant les réactions en surface externe et en interfeuillelet sont traitées différemment.

Les équilibres des réactions de surface sont définis à partir des sites silanols répartis sur la surface des C-S-H. Nous devons donc précisément déterminer leur quantité et leur nature (Q<sub>1</sub> ou Q<sub>2p</sub>) et leur environnement (surface externe ou interfeuillelet).

Dans le modèle, l'hypothèse est faite que, la réactivité de tous les sites silanols soit la même, que ce soit des sites en bout de chaîne notés Q<sub>1</sub> ou des sites sur les tétraèdres pontant notés Q<sub>2p</sub>, à la surface ou en interfeuillelet.

Le nombre de sites silanols reste inchangé lorsqu'un tétraèdre pontant Q<sub>2p</sub> disparaît. La charge portée par ce dernier est transférée sur les deux tétraèdres Q<sub>1</sub> ainsi formés.

Le nombre de sites silanols est défini à partir des blocs élémentaires (voir Figure 47) :

- Le bloc élémentaire du C-S-H( ) possède deux sites silanols sur les sites Q<sub>1</sub> et deux sites silanols sur les sites Q<sub>2p</sub>.
- Le bloc élémentaire C-S-H( ) possède deux sites silanols sur les sites Q<sub>1</sub>
- Le bloc élémentaire du C-S-H( ) possède deux sites silanols sur les sites Q<sub>1</sub>. En effet la présence de deux groupements CaOH<sup>+</sup> supprime deux sites silanols titrables.

L'électroneutralité de l'interfeuillet impose de distinguer les surfaces externes et les surfaces de l'interfeuillet. Cette structure feuilletée se retrouve dans toutes les phases C-S-H. Or, les observations par Microscopie à Force Atomique donnent une taille de particule de 60x30x5nm<sup>3</sup> [109]. L'hypothèse peut alors être faite que l'épaisseur de 5nm des nanoparticules correspond à deux mailles cristallines selon l'axe c. Dans ce cas, la nanoparticule est composée de 4 feuillets séparés par 3 interfeuillets. Il en résulte donc 2 surfaces externes pour 6 surfaces internes. Par conséquent le nombre de site de surface interne est trois fois plus grand que le nombre de sites de surface externes. Dans le modèle cette distinction, se fait en pondérant les sites avec un rapport 1<sub>site externe</sub> / 3<sub>sites internes</sub> et 0.5<sub>sites externes</sub>/1.5<sub>sites internes</sub>, 0.5<sub>site externe</sub> /1.5<sub>sites internes</sub>, respectivement pour le C-S-H( ) , pour le C-S-H( ) et pour le C-S-H( ). Le modèle intègre donc 4 moles de sites silanols par mole de C-S-H( ) , 2 moles de sites silanols par mole de C-S-H( ) et 4 moles de sites silanols par mole de C-S-H( ).

La surface molaire est définie à partir des mêmes blocs élémentaires et calculée avec les paramètres de maille de la structure tobermorite-11 Å de Hamid [29]. Ce choix est motivé par la forte analogie entre la structure des C-S-H de faible C/S et celle de la tobermorite-11 Å. Ainsi, la surface calculée est cohérente avec le modèle :

$$\text{C-S-H( ) surface molaire} = 5.58 \text{ \AA} \times 7.39 \text{ \AA} \times 6.023 \times 10^{23} \sim 248366 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{C-S-H( ) surface molaire} = 2 \times \text{C-S-H( ) surface molaire} \sim 496732 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

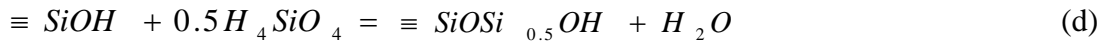
$$\text{C-S-H( ) surface molaire} = 2 \times \text{C-S-H( ) surface molaire} \sim 496732 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

La résolution des calculs liés aux réactions de surface est établie dans le modèle de Dzombak et Morel (1990) qui impose de connaître le nombre de sites de surface (exprimé en moles de sites par moles de C-S-H). La couche diffuse est calculée explicitement (modèle de Borkovec et Westall, 1983) à partir de la surface molaire (m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>). La composition de cette dernière

est estimée de telle manière que la somme des charges de surface et des charges dans la couche diffuse soit égale à zéro.

(iii) *Les équilibres de pontage des blocs élémentaires de C-S-H par des orthosilicates*

La longueur de la chaîne de silicate varie en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium. Cette longueur traduit le pontage de deux blocs élémentaires successifs par un monomère d'acide silicique, dont l'équilibre de pontage est le même pour toutes les phases C-S-H :



$$\text{Avec } K_d = \frac{a_{\equiv SiOSi_{0.5}OH}}{a_{\equiv SiOH} (H_4SiO_4)^{0.5}}$$

L'écriture de la réaction de polymérisation du C-S-H( ), du C-S-H( ) et du C-S-H( ) est identique, mais les blocs élémentaires auxquelles elles sont associées sont différents, avec par conséquent des constantes d'équilibre différentes. La relation entre ces constantes d'équilibre de polymérisation n'est cependant pas triviale.

(iv) *L'équilibre de déprotonation des silanols*

Dans le modèle, la charge de surface est déterminée d'une part, par l'ionisation d'un site silanol, dont l'équilibre s'écrit :



$$\text{Avec } K_e = \frac{a_{\equiv SiO^-} (H^+)}{a_{\equiv SiOH}}$$

(v) *L'équilibre de complexation du calcium avec les silanols*

Et d'autre part, par la réaction de complexation du calcium sur la surface, qui traduit l'inversion de charge vérifiée par les mesures de potentiel zêta, dont l'équation est écrite comme :



$$\text{Avec } K_f = \frac{a_{\equiv SiOCa^+}(H^+)}{a_{\equiv SiOH}(Ca^{2+})}$$

Pour des C-S-H, dont le rapport C/S est supérieur à 1, l'observation des spectres CRAMPS et l'acquisition de cartes de corrélation <sup>1</sup>H-<sup>29</sup>Si a permis d'établir la présence de groupements Ca-O-H appartenant à la structure du silicate [110]. En effet, pour des concentrations proches de la solubilité de la Portlandite, l'espèce chimique CaOH<sup>+</sup> apparaît en concentration non négligeable dans la solution et peut se complexer à la surface des C-S-H. La complexation de l'espèce CaOH<sup>+</sup> doit donc être intégrée au modèle comme :



$$K_g = \frac{a_{\equiv SiOCaOH}(H^+)}{a_{\equiv SiOH}(CaOH^+)}$$

Les différents équilibres d'ionisation et de complexation de la surface externes, définis ci-dessus, sont primordiaux pour décrire l'inversion de charge et le point isoélectrique des C-S-H dans des solutions de concentrations croissantes en hydroxyde de calcium.

(vi) *Distinction entre les types de site silanols*

Nous avons fait l'hypothèse que les silanols ont la même réactivité. Les équilibres des réactions de surface sur des sites silanols Q<sub>1</sub> ou Q<sub>2p</sub> sont chimiquement équivalents. Pour le modèle nous devons néanmoins écrire les équilibres des réactions d'ionisation et de complexation de calcium sur les tétraèdres pontants.



Pour assurer une cohérence de structure dans la modélisation, nous distinguons (Figure 48) :

- Les sites silanols (Q<sub>1</sub>) qui autorisent la polymérisation de deux blocs élémentaires qui ont été décrits précédemment.
- Les sites silanols sur les tétraèdres pontants labiles (Q<sub>2p</sub>), c'est-à-dire les orthosilicates qui viennent ponter deux blocs élémentaires.
- Les sites silanols sur les tétraèdres pontants fixés (Q<sub>2p'</sub>), c'est-à-dire ceux toujours associés au bloc élémentaire (C-S-H( )).

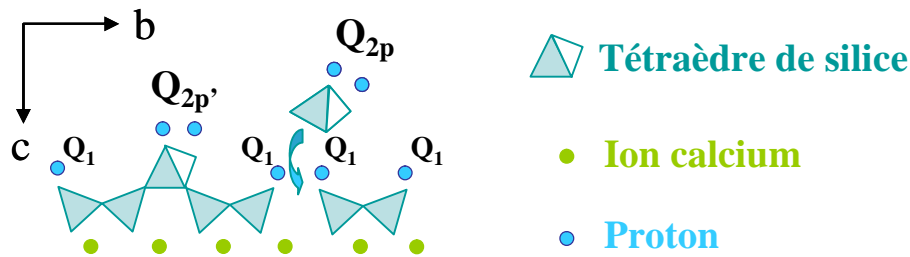


Figure 48. Distinction entre les sites silanols Q<sub>1</sub>, Q<sub>2p</sub> et Q<sub>2p'</sub>

Cette distinction interdit la polymérisation de tétraèdre de silice sur les sites Q<sub>2p</sub> et Q<sub>2p'</sub>. Le modèle impose alors l'utilisation de jeux d'équations différents pour décrire la complexation et l'ionisation des silanols de ces tétraèdres pontants.

(vii) *Distinction entre la surface externe et l'interfeuillet*

La distinction entre les surfaces externes et les surfaces internes exige de définir des équilibres de surface propres à l'interfeuillet. En effet, l'électroneutralité de l'interfeuillet doit être assuré en toutes circonstances. Par conséquent :

- L'équilibre de pontage des blocs élémentaires en interfeuillet est identique à celui de la surface.
- L'ionisation des sites silanols n'existe pas dans l'interfeuillet.
- L'équilibre de complexation du calcium est adapté :



$$\text{Avec } K_h = \frac{a_{\equiv SiOCa_{0.5}}(H^+)}{a_{\equiv SiOH}(Ca^{2+})^{0.5}}$$

(viii) Relations d'indépendance des équations du système

Le calcul numérique prend en compte une vingtaine de réactions. Néanmoins, d'un point de vue strictement thermodynamique ce nombre peut être réduit à 6 réactions indépendantes pour une phase : un équilibre de solubilité ((a) ou (b) ou (c)) et tous les équilibres de surfaces ((d), (e), (f), (g) et (h)). En effet, pour des raisons de formalisme, ces équations doivent être répétées plusieurs fois pour décrire à la fois la surface, l'interfeuillet et les tétraèdres pontants. Ces répétitions assurent la description complète de la structure des phases de C-S-H, mais elles n'augmentent donc pas le nombre de paramètres.

(ix) Détermination des constantes d'équilibre

Les constantes d'équilibres de ces réactions sont contraintes par les données expérimentales et les relations mises en évidence dans la littérature. Les constantes sont ensuite affinées afin de décrire au mieux l'ensemble des résultats expérimentaux.

Ainsi, les constantes de solubilité sont fixées par les valeurs de Log K<sub>α</sub>, Log K<sub>β</sub> et Log K<sub>γ</sub> déterminées graphiquement et par le bloc élémentaire choisi (Fig. 43 et Fig. 47). Par exemple pour le C-S-H( ), une relation simple existe entre K<sub>α</sub> et K<sub>a</sub>:

$$K = \frac{(Ca^{2+})^{0.8} (H_4SiO_4)}{(H^+)^{1.6}} \text{ et } K_a = \frac{(Ca^{2+})^4 (H_4SiO_4)^5}{(H^+)^8}$$

$$K_a = \frac{(Ca^{2+})^{0.8*5} (H_4SiO_4)^{1*5}}{(H^+)^{1.6*5}} = K^5$$

Donc :

$$\text{Log } K_a = 5\text{Log } K = 5 * 10.7 = 53.5$$

De la même manière, pour le C-S-H( ), nous aurons :

$$\text{Log } K_b = 2\text{Log } K = 2 * 13.7 = 27.4$$

Et pour le C-S-H( ) :

$$\text{Log } K_c \quad 4\text{Log } K = 4 * 26.25 = 105$$

Par ailleurs, la constante de la première dissociation de l'acide silicique [102], établie par Alexander à partir des données de Roller et Ervin dans le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 30°C comme étant Log k = -9.8, donne une indication sur la constante de déprotonation d'un groupe silanol à la surface des C-S-H

Il a également été démontré que pour une activité en calcium correspondant au point isoélectrique (notée  $a_{ca}^{IEP}$ ) :  $Ca^{2+} \sim 2\text{mmol.L}^{-1}$  ou  $a_{ca}^{IEP} = 1.393 \times 10^{-3}$ , le potentiel zêta est nul et donc :

$$x(\text{SiO}^-_{\text{surface}}) = x(\text{SiOCa}^+_{\text{surface}})$$

Dans ce domaine de concentration en calcium,  $a_{CaOH^+}$  est supposée négligeable. Une relation entre les équations (e) et (f) peut alors être définie comme :

$$\frac{K_f}{K_e} = \frac{a_{\text{SiOCa}^+ (\text{surface})} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Ca}}^{IEP} a_{\text{SiOH} (\text{surface})}} * \frac{a_{\text{SiOH} (\text{surface})}}{a_{\text{SiO}^- (\text{surface})} a_{\text{H}^+}} = \frac{1}{a_{\text{Ca}}^{IEP}}$$

Les données expérimentales relient alors  $K_e$  et  $K_f$  par la relation :  $pK_f - pK_e = -2.8$ .

Par la suite les constantes d'équilibre sont affinées de manière à décrire l'ensemble des points expérimentaux en respectant les contraintes exposées précédemment :

- La constante de l'équation (a), qui correspond à la solubilité, est ajustée avec les concentrations en chaux, silicates et le pH.
- La constante de l'équation (d), qui correspond à la polymérisation de la chaîne silicate, est ajustée sur le rapport  $Q_1/Q_2$
- Les constantes de l'équation (e) et (f), qui correspondent à la charge de surface, sont ajustées à partir du potentiel zêta et plus précisément de la position du point isoélectrique.
- Les constantes (f), (g), (h), qui correspondent à la stoechiométrie du solide, sont également ajustées à partir du rapport C/S

### 3. Résultats des simulations

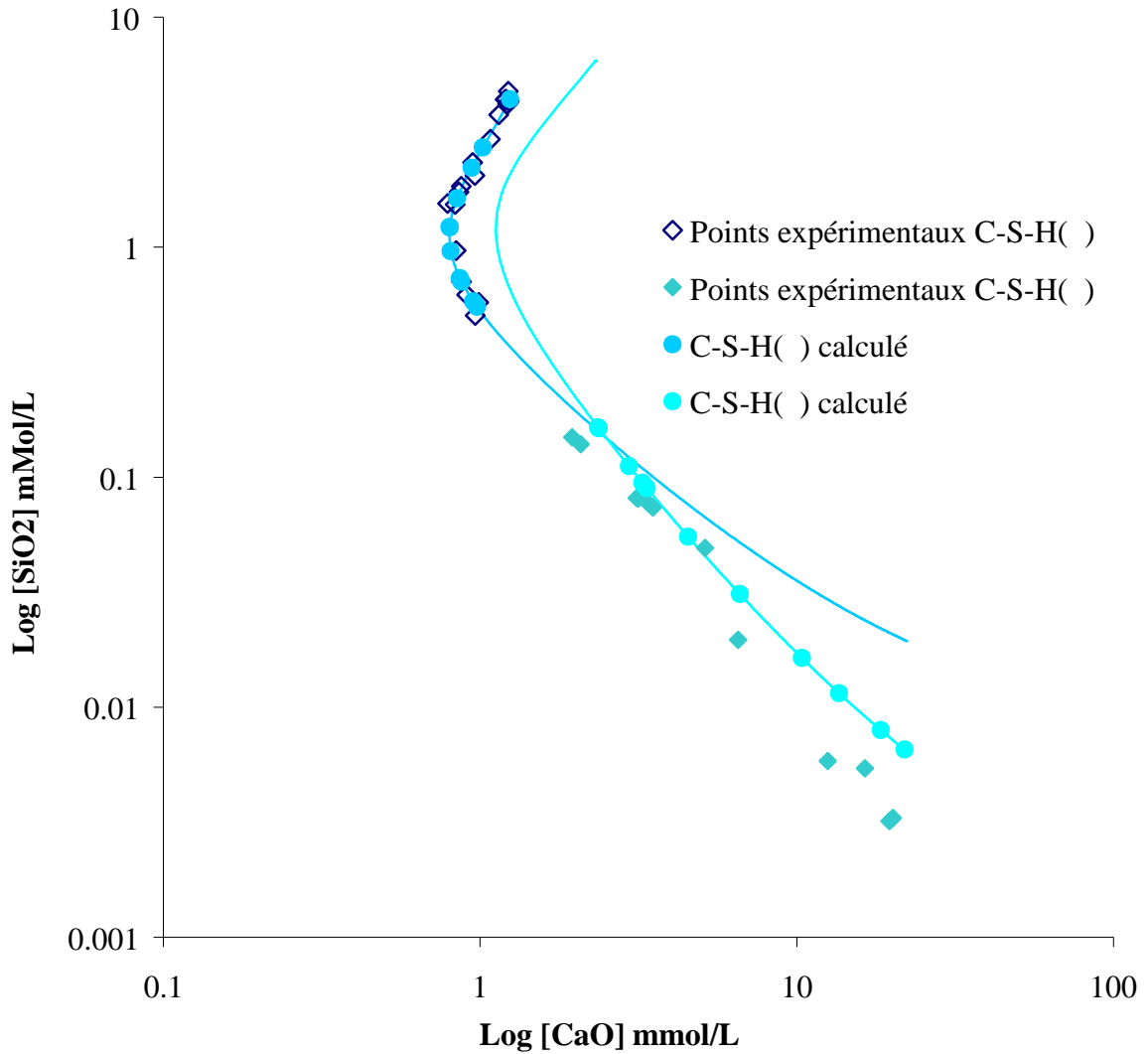
La résolution des équations est effectuée par le logiciel de spéciation chimique Phreeqc. Rappelons que les activités sont calculées avec l'approximation de Debye-Hückel étendue (Voir Chapitre II.H). Les résultats de ces simulations (composition de la solution, stoechiométrie dans le solide, propriétés de surface) peuvent alors être représentés graphiquement et comparés aux données expérimentales. Les simulations qui sont discutées dans ce paragraphe sont obtenues avec les valeurs affinées des constantes reportées dans les deux tableaux ci-dessous :

Log K <sub>a</sub>	Log K <sub>b</sub>	Log K <sub>c</sub>	Log K <sub>da</sub>	Log K <sub>db</sub>	Log K <sub>dc</sub>
53.5	29.6	105.0	2.2	3.2	4.0

**Tableau 13. Valeurs des constantes d'équilibre affinées**

Log K <sub>e</sub>	Log K <sub>f</sub>	Log K <sub>g</sub>	Log K <sub>h</sub>
-9.8	-7.0	-9.75	-10.7

**Tableau 14. Valeurs des constantes d'équilibre affinées**



**Figure 49. Simulation de la solubilité : Les ronds sur les courbes de solubilité correspondent aux points simulés à partir des mélanges initiaux des points expérimentaux**

La composition ionique, et donc la solubilité, du C-S-H( ) et celle du C-S-H( ) est correctement décrite par les simulations sur tout le domaine sous-saturé par rapport à la Portlandite. La transition entre les deux phases est située entre 2 et 3 mmol.L<sup>-1</sup>. La prise en compte des réactions de surface permet de déterminer la solubilité des hydrates stables pour un mélange initial donné (Figure 49). Ce qui n'est pas possible en ne considérant que le produit de solubilité (Figure 46).

La courbe de pH permet de compléter la composition du système à l'équilibre et de vérifier l'électroneutralité du système. Les mesures de pHmétrie pour les échantillons sous-saturés et sursaturés par rapport à la Portlandite coïncident bien avec les pH calculés (Figure 50).

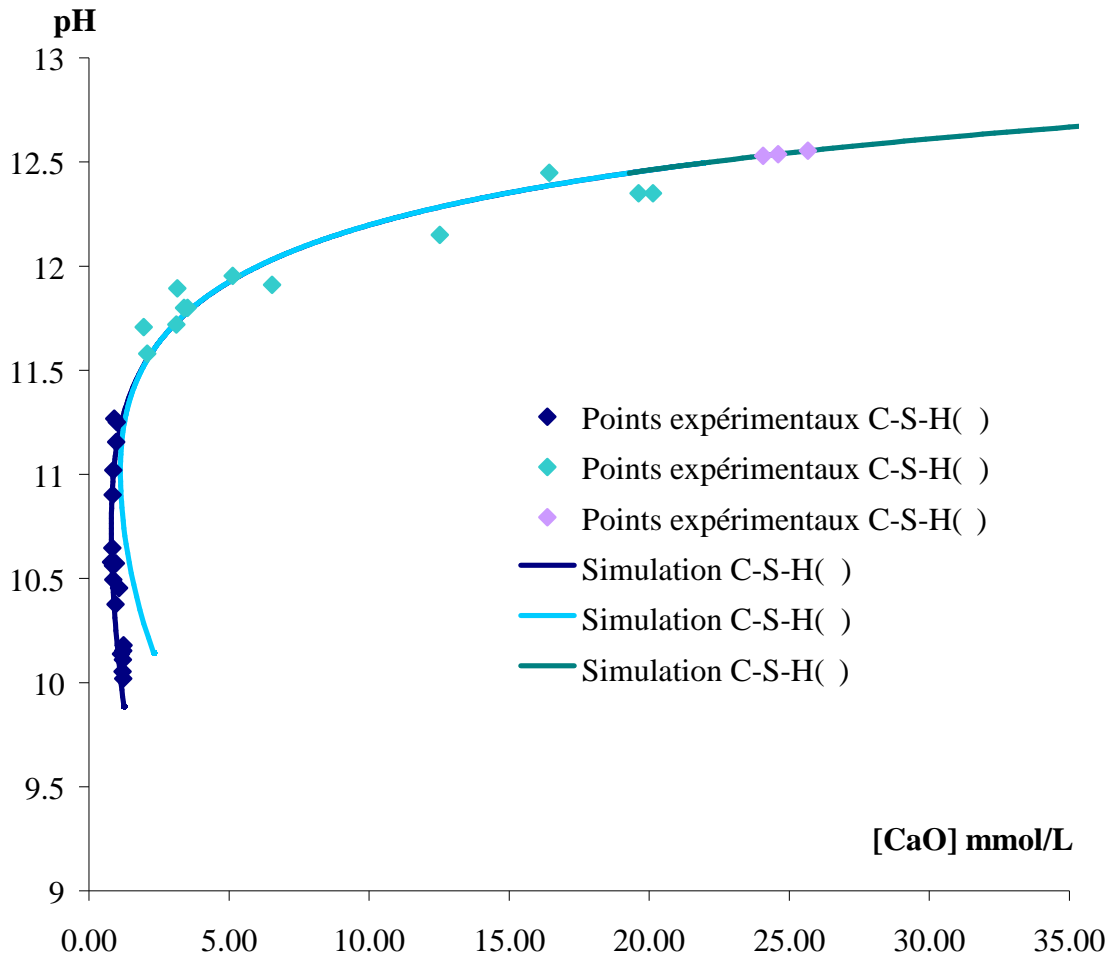


Figure 50. Simulation des courbes pH

Expérimentalement nous avons facilement accès à la stoechiométrie du C-S-H. Dans le modèle thermodynamique, l'évolution de la stoechiométrie des C-S-H est décrite par le produit de solubilité et les réactions de surface. La distinction entre le C-S-H( ), le C-S-H( ) et le C-S-H( ) permet alors de décrire l'évolution de la stoechiométrie sur tout le domaine où les C-S-H sont stables (Figure 51).

La stoechiométrie est décrite par l'ensemble des équations de complexation de calcium, mais également par les équations de polymérisation des tétraèdres de silice qui contribuent à modifier le rapport C/S avec la concentration en chaux.

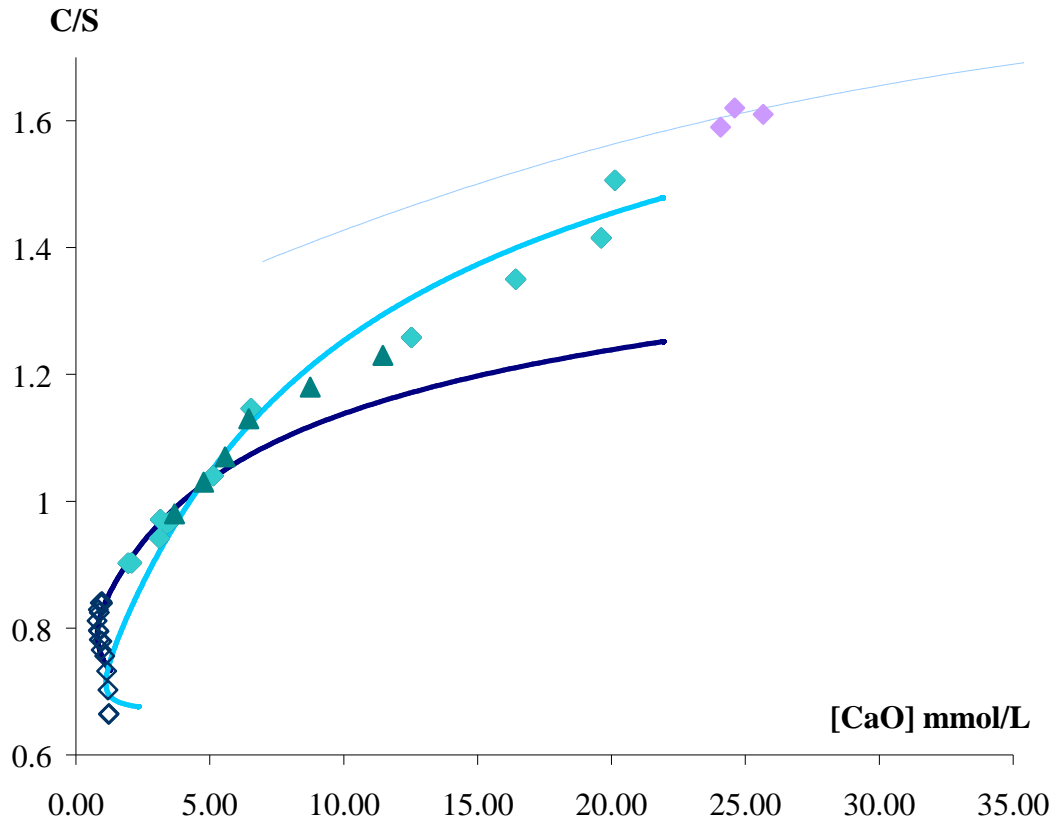


Figure 51. Simulation de l'évolution de la stoechiométrie

**Longueur moyenne de la chaîne silicatée**

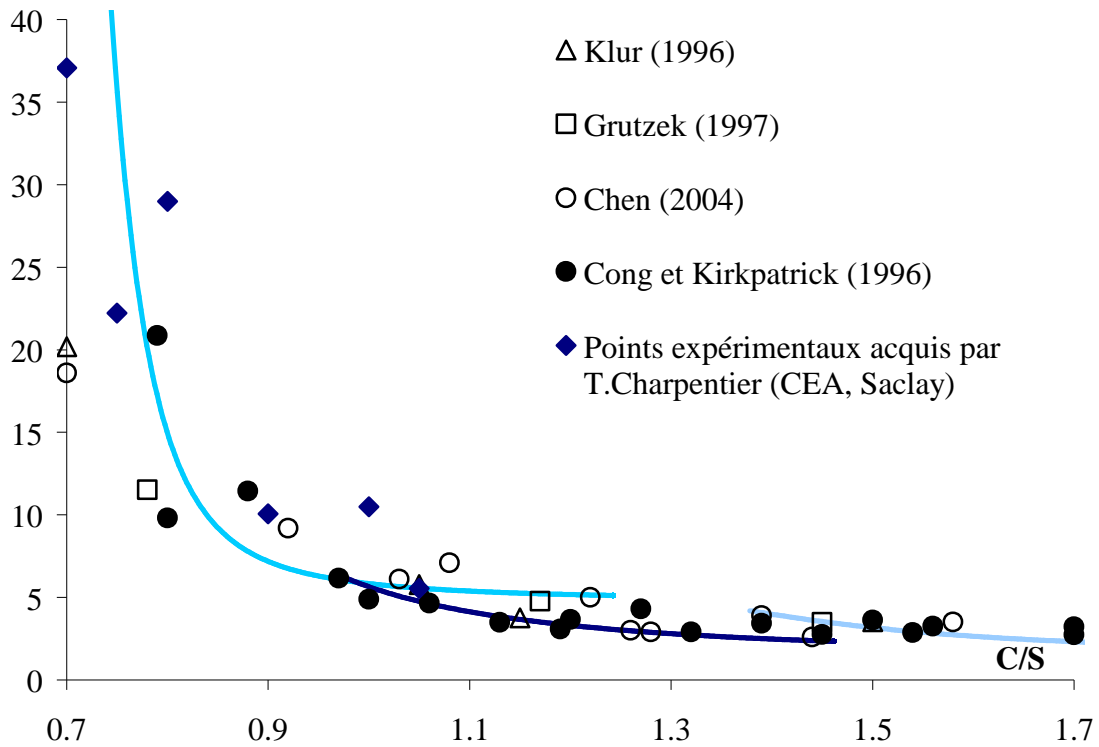


Figure 52. Simulation de la longueur moyenne des chaînes silicatées

Les études <sup>29</sup>Si RMN obtenues dans la littérature et les investigations complémentaires menées pour ce travail ont montré que la longueur de chaîne moyenne varie entre 40 et 3.5 tétraèdres de silice consécutifs pour des C-S-H dont le rapport C/S varie entre 0.7 et 1.8. Cette longueur de chaîne moyenne est calculée à partir des rapports Q<sub>1</sub>/Q<sub>2</sub> obtenus dans la littérature [58]. La constante de polymérisation est essentiellement établie à partir de cette donnée. La constante a été choisie en faisant un compromis entre la description du rapport C/S et de l'évolution de la chaîne silicate. Par ailleurs, cette description est globalement satisfaisante compte tenu des incertitudes dues à la décomposition des pics notamment des Q<sub>1</sub> pour les faibles C/S (Figure 52). Il faut également noter que les points expérimentaux obtenus par Chen ne sont pas quantitatifs car les temps de relaxation sont insuffisants [111].

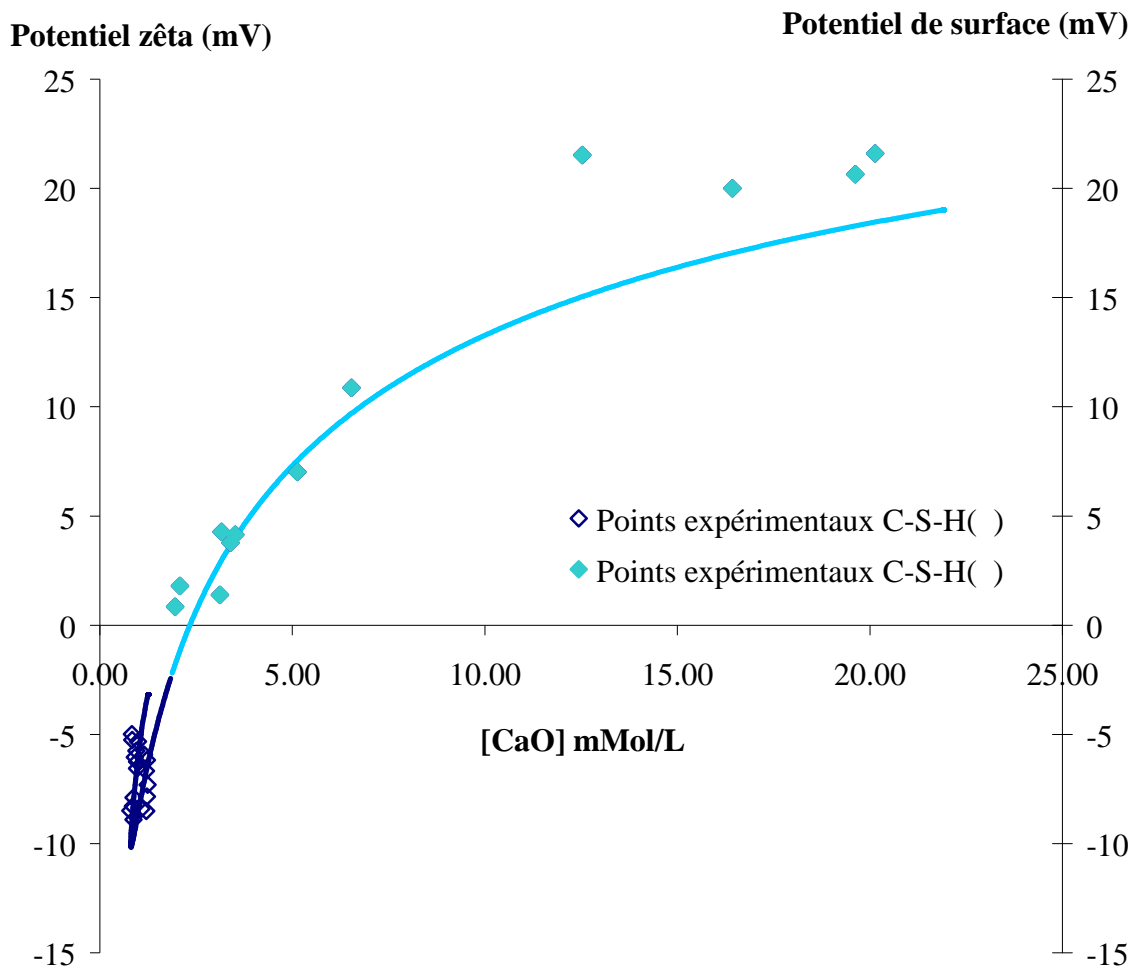


Figure 53. Simulation du potentiel zêta

Nous avons vu expérimentalement que les C-S-H sont des particules possédant des propriétés fortes aux interfaces. Nous avons choisi de décrire ces propriétés par l'intégration de



réactions de surface. Les équations mises en jeu dans les propriétés de surface sont celles d'ionisation et de complexation impliquant une création de charge. Le potentiel de la surface est calculé avec les ions complexés à la surface, alors que les points expérimentaux se réfèrent au potentiel zêta (Figure 53). Un léger décalage pourrait apparaître entre les simulations et les points expérimentaux à cause de l'incertitude sur le plan de cisaillement. Ainsi, le paramètre important à considérer est le point isoélectrique. Or, les simulations rendent effectivement compte de l'annulation du potentiel à la valeur approximative de 2 mmol.L<sup>-1</sup> de [Ca]. Le point rebroussement autour de 1 mmol.L<sup>-1</sup> de [Ca] et -10 mV sur la courbe simulée s'explique par une déprotonation des sites silanols augmentant la charge de surface en valeur absolue jusqu'à une valeur limite au-delà de laquelle la charge est compensée par l'adsorption d'ion calcium.

#### 4. Comparaison avec le modèle de la silice

Nous avons montré dans la partie consacrée à l'étude de la silice dans une solution d'hydroxyde de calcium que, les réactions de surface jouent un rôle important dans la solubilité. L'analogie entre la nature chimique de la surface de la silice et des C-S-H nous a nous a incité à développer un modèle thermodynamique similaire pour ces phases, c'est-à-dire en tenant compte de la surface. Nous nous attendons donc à ce que les constantes des réactions de surface communes aux C-S-H et à la silice soient identiques ; ce qui n'est pas exactement le cas. En effet, si les constantes d'ionisation des sites silanols (Log K = -9.8) sont les mêmes puisqu'elles ont été fixées, la constante de complexation d'un ion calcium sur ce même site est légèrement différente entre la silice (Log K = -7.5) et les C-S-H (Log K = -7.0). L'environnement différent de ces deux phases peut expliquer cette différence entre les constantes de complexation. Plus précisément, la surface des C-S-H est formée par des chaînes silicates structurées qui sont coordonnées par des plans de calcium. Une autre explication est l'approximation qui est faite sur le calcul du nombre de site de la silice. En effet, nous avons établi cette valeur à partir de données expérimentales à 100°C, alors que dans notre étude nous travaillons à 25°C. Nous avons alors choisi Log K = -7.0 pour la silice également en ajustant cette fois le nombre de site silanols. Nous obtenons alors un résultat identique en diminuant légèrement le nombre de sites silanols à 0.06 moles de sites silanols par mole de silice (figure ci-dessous).

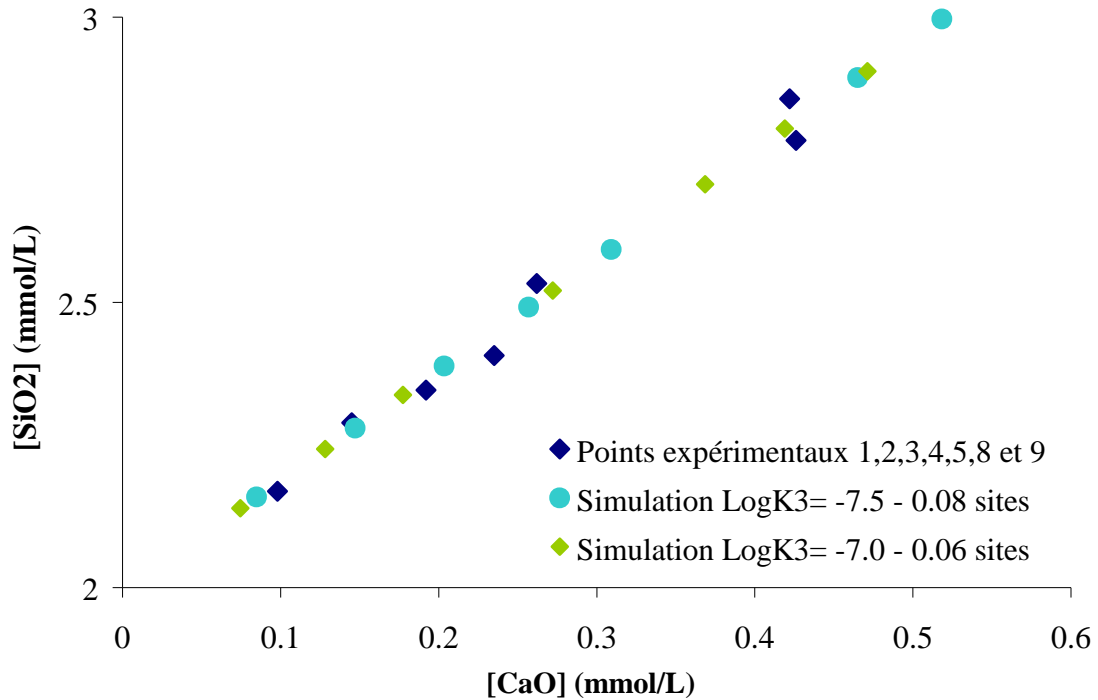


Figure 54. Modélisation de la solubilité de la silice avec la constante de complexation du calcium identique aux C-S-H ( $\text{Log } K_3 = -7.0$ ) – Ajustement du nombre de sites de silanols à 0.06 moles de sites par mole de silice.

## 5. Conclusion

Ce modèle thermodynamique est cohérent avec la structure des C-S-H et tient compte de la surface des particules de C-S-H. En effet, le produit de solubilité est décrit à partir d'un bloc élémentaire représentatif des C-S-H. Toutes les réactions pouvant intervenir sur ce bloc sont intégrées. Au-delà de la dimension prédictive qui peut être accordée à ce modèle, il apporte un nouvel exemple si ce n'est la preuve de l'existence d'un C-S-H( ) et d'un C-S-H( ). En effet, la description de l'ensemble des points existants avec un bloc élémentaire unique s'avère impossible. Notamment, l'évolution de la stoechiométrie des C-S-H qui ne peut être décrite par un modèle unique.

### C. Le C-S-H de faible C/S en présence d'alcalins

L'utilisation croissante de ciment dans le conditionnement de déchets radioactifs a conduit à l'émergence de nouvelles formulations cimentaires. La pérennité de l'environnement de stockage des déchets est garantie par un ciment dont le pH et l'alcalinité de la solution

interstitielle sont réduits. Les formulations répondant à ces contraintes sont les mélanges de ciment Portland et de matériaux cimentaire secondaires dont le rapport C/S global des C-S-H est plus faible que dans un ciment Portland ordinaire [112]. L'alcalinité de ces systèmes est donc réduite par rapport à un ciment Portland ordinaire. Il a alors semblé intéressant d'étudier et modéliser le comportement des C-S-H de faible rapport C/S en présence d'électrolytes peu concentrés comme : LiNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, RbNO<sub>3</sub>, CsNO<sub>3</sub>. De plus, cette étude permettra de proposer un exemple d'application du modèle développé pour les C-S-H.

### 1. Résultats expérimentaux

Les échantillons de C-S-H sont synthétisés avec un rapport C/S=0.7, les solutions électrolytiques sont dosées initialement :

Ech.	[Na <sup>+</sup> ] mmol.L <sup>-1</sup>	Ech.	[K <sup>+</sup> ] mmol.L <sup>-1</sup>
1	1.674	7	2.674
2	3.516	8	4.052
3	5.477	9	6.340
4	7.474	10	7.967
5	9.459	11	10.096
6	11.439	12	12.101

Tableau 15. Concentration initiale en alcalin pour 250mL

Les filtrats sont dosés par ICP-OES après 4 semaines :

Ech.	[CaO] mmol.L <sup>-1</sup>	[SiO <sub>2</sub> ] mmol.L <sup>-1</sup>	[Na <sup>+</sup> ] mmol.L <sup>-1</sup>
1	1.555	3.550	1.191
2	1.761	3.386	2.726
3	1.870	3.211	4.011
4	2.119	3.243	5.795
5	2.331	3.256	7.453
6	2.495	3.239	8.994

Tableau 16. Concentrations finales après 4 semaines d'agitation

Ech.	[CaO] mmol.L <sup>-1</sup>	[SiO <sub>2</sub> ] mmol.L <sup>-1</sup>	[K <sup>+</sup> ] mmol.L <sup>-1</sup>
7	1.925	3.245	1.448
8	2.270	3.205	2.284
9	2.728	3.106	3.695
10	2.820	2.808	4.677
11	3.111	2.794	5.927
12	3.312	2.702	7.071

Tableau 17. Concentrations finales après 4 semaines d'agitation

Les résultats expérimentaux des échantillons synthétisés avec un rapport C/S = 0.8 et avec les électrolytes LiNO<sub>3</sub>, CsNO<sub>3</sub> et RbNO<sub>3</sub> sont rapportés en annexes.

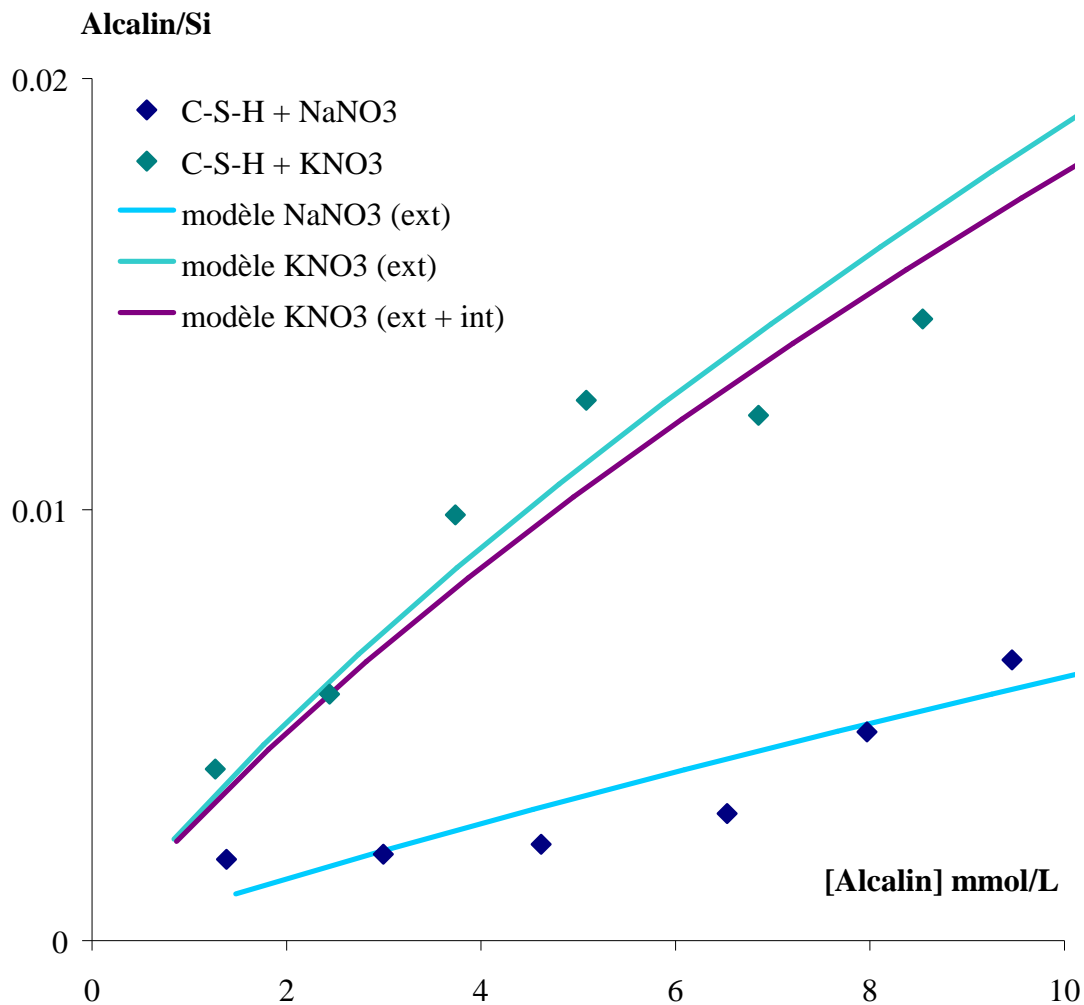


Figure 55. Représentation graphique du rapport de la quantité d'alcalin dans le solide sur la quantité de silicates dans le solide en fonction de la concentration en alcalin dans la solution d'équilibre – Simulation des points expérimentaux où (ext) désigne une modélisation avec la surface externe et (ext + int) désigne une modélisation avec la surface externe et l'interfeuillet.

## 2. Simulation

Dans la partie précédente, le domaine verticale entre les points de rapport C/S compris entre 0.66 et 0.75, signifient que les synthèses avec un rapport C/S de 0.7 correspondent à un mélange silice-C-S-H. Nous nous limiterons donc à la description des points de rapport C/S=0.8.

Afin de décrire les points expérimentaux de la figure ci-dessus, le modèle du C-S-H( ) a été adapté. En effet, dans la mesure où les synthèses ont été réalisées avec un C/S=0.8, il paraît judicieux de prendre ce modèle comme base de travail. La complexation des alcalins avec la surface peut être décrite comme :

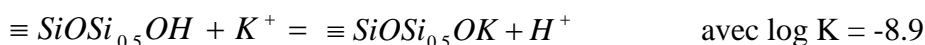
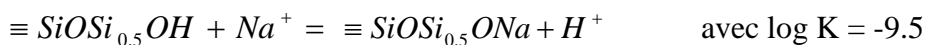


Dans la littérature, il est fait mention d'une spécificité d'adsorption entre le sodium et le potassium. Afin de rendre compte qualitativement et quantitativement du mécanisme de sorption des alcalins sur les C-S-H, la couche diffuse n'est pas décrite explicitement. En effet, dans ces conditions le modèle de Borkovec n'est pas satisfaisant car il surestime la quantité d'alcalin dans la couche diffuse. Ainsi, l'hypothèse est faite pour cet exemple, que l'intégralité des ions qui ne sont pas dans le milieu continu est adsorbée aux C-S-H. Nous avons supposé dans notre modèle que le potassium et le sodium ont un comportement analogues, c'est-à-dire qu'ils ne pénètrent pas dans l'interfeuille. Les réactions spécifiques aux alcalins sont uniquement ajoutées sur les sites de surface externe :

- En site Q<sub>1</sub> et Q<sub>2p</sub> fixé :



- En site Q<sub>2p</sub> labile :



Les analyses DRX ont permis de montrer que le Césium pénètre dans l'interfeuille alors que le sodium reste en surface externe [33]. En supposant, que le potassium et le césium ont un comportement analogue, c'est-à-dire qu'il pénètre dans l'interfeuille, la complexation sur les sites  $Q_1, Q_{2p}$  fixé,  $Q_{2p}$  labile à la surface externe et en interfeuille implique alors  $\log K = -10.7$  pour avoir une description correcte.

La description qui apparaît sur la Figure 55 paraît plutôt satisfaisante, elle permet effectivement de traduire quantitativement la quantité de cations alcalins adsorbés sur les C-S-H. La spécificité d'adsorption des différents alcalins est traduite dans le modèle par des constantes d'équilibre différentes pour les réactions de complexation des alcalins. Ce modèle ne permet pas de trancher sur la pénétration ou non des alcalins dans l'interfeuille, mais laisse supposer que la spécificité d'adsorption n'est pas uniquement électrostatique.

### 3. Conclusion

Même si les preuves expérimentales peuvent être sujettes à discussion concernant l'existence de plusieurs phases C-S-H, notre modèle décrit correctement l'ensemble du système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Or, une telle description n'aurait pas été possible avec une seule phase. Par conséquent, nos hypothèses de simulation semblent raisonnables, et permettent la description de ces différentes phases C-S-H. Par ailleurs, cette approche par la modélisation des réactions de surface permet d'envisager des systèmes plus complexes ; par exemple en ajoutant différents électrolytes, ou de décrire l'influence d'autres éléments comme l'aluminium.

**Chapitre IV. Etude du système modèle**  
**CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O**

La connaissance et la modélisation du système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à l'équilibre peuvent être considérées comme une approximation au premier ordre du système cimentaire réel. Cependant, il a été expliqué dans le chapitre bibliographique que l'impact environnemental de l'industrie cimentière étant considérable, cette dernière est contrainte à maximiser l'utilisation de matériaux cimentaires secondaires (SCM), afin de réduire son empreinte carbone. Les SCM étant généralement riches en aluminium et en silice, le sous-système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O décrit dans le chapitre précédent est incomplet.

Dans un souci d'exactitude et de raffinement de ces connaissances, l'étude du système CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O revêt alors un caractère indispensable. En effet, différents hydrates riches en aluminium sont susceptibles de précipiter dans ce système comme les phases AFm, les hydrogrenats, la katoite, la stratlingite.

Cependant, nous avons vu dans la partie bibliographique que le principal hydrate du ciment est le C-S-H. Or, en présence d'une source d'aluminium, il a été établi que les C-S-H peuvent incorporer de l'aluminium dans leur structure par substitution de silicates et probablement en compensation de charge. Les hydrates ainsi formés sont alors généralement appelés C-A-S-H. L'étude d'un système pseudo-binaire (en négligeant l'eau) pour l'étude du système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O passe alors à l'étude d'un système pseudo-ternaire pour l'étude du système CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. L'addition d'un constituant à un système donné augmente la variance d'une unité, ce qui donne un degré de liberté supplémentaire. L'équilibre entre trois phases est alors représenté par une ligne au lieu d'un point dans un système binaire. Cela implique que plusieurs phases solides peuvent coexister pour différentes compositions en solution ; ce qui complique l'obtention d'échantillons monophasés.

Rappelons que l'objectif de ce travail est de déterminer la nature et la composition des hydrates pouvant précipiter dans un système chimique donné. Le principal outil pour y parvenir est la modélisation thermodynamique. Cette modélisation repose en premier lieu sur la détermination des constantes des réactions de dissolution. Le C-A-S-H étant gouverné par un régime de dissolution incongruent, les constantes d'équilibres des réactions de surface doivent également être prise en compte.

Pour déterminer ces constantes, nous devons rassembler des données physico-chimiques sur des échantillons de C-A-S-H purs à l'équilibre. Or, nous avons vu dans la partie bibliographique que les données disponibles à ce jour dans la littérature décrivent le plus souvent des échantillons multiphasiques. Ainsi, pour développer notre modèle nous étudierons différents modes de synthèse de C-A-S-H. Les produits obtenus seront caractérisés



et les résultats contribueront à fixer le modèle thermodynamique. Notre modélisation s'appuiera sur le modèle thermodynamique des C-S-H présenté dans le chapitre précédent.

## A. Les C-A-S-H

Les C-A-S-H comme les C-S-H sont des hydrates dont la dissolution est incongruente, c'est-à-dire que la stoechiométrie du solide et celle du soluté sont différentes. La solubilité varie alors avec la stoechiométrie de la phase solide. De manière générale, pour des mélanges initiaux différents, la composition de la solution et celle du solide seront différentes à l'équilibre. Ainsi, pour établir un modèle thermodynamique convenable nous avons synthétisé des échantillons de C-A-S-H de manière à obtenir la description la plus complète du domaine où ces hydrates peuvent être stables ou tout du moins présenter une métastabilité.

### 1. Résultats expérimentaux

Nous avons exploré différentes voies de synthèses afin d'obtenir des C-A-S-H purs. Ces synthèses ont pour but de décrire la stoechiométrie de la phase solide avec une composition en solution qui varie. Ces synthèses permettront également de déterminer la stabilité de la phase C-A-S-H vis-à-vis d'autres phases aluminates.

#### a. Analyse de la solution d'équilibre

##### *(i) C-A-S-H équilibrés dans une solution filtrée de C<sub>3</sub>A*

Les synthèses ont été réalisées d'après le protocole proposé par Pardal [15] et décrit dans la partie méthodologie (Chapitre II.A.2.e). Afin de confirmer ces résultats et de lever l'incertitude sur certaines données, des C-S-H de rapport de 0.80 ont été synthétisés et contrôlés au préalable. Ces C-S-H ont été placés dans une solution de C<sub>3</sub>A filtrée et dosée de 250mL.

Solution de C <sub>3</sub> A	n° éch.	Masse de C-S-H(0.80) introduite (g)
	A	0.1
	B	0.2
	C	0.3
4.63 mmol.L <sup>-1</sup> [Ca]	D	0.4
3.22 mmol.L <sup>-1</sup> [Al]	E	0.5
	F	0.6
	G	0.8
	H	1.0

**Tableau 18. Réactifs initiaux introduits dans la solution de C<sub>3</sub>A filtrée**

Le dosage des filtrats par ICP-OES et les analyses des suspensions par pHmétrie, dont le protocole détaillé est décrit dans le chapitre méthodologie, donnent la composition ionique suivante :

n° éch.	[Ca] mmol.L <sup>-1</sup>	[Si] mmol.L <sup>-1</sup>	[Al] mmol.L <sup>-1</sup>	pH	pH calculé	Potentiel Zêta (mV)	Al/Si dans le solide
A	4.99	0.02	2.74	11.61	11.784	10.15	0.17
B	4.31	0.03	2.04	11.59	11.747	8.56	0.20
C	3.98	0.03	1.73	11.57	11.726	6.08	0.17
D	3.44	0.05	1.23	11.55	11.687	1.95	0.17
E	3.08	0.06	0.93	11.54	11.655	-0.10	0.16
F	2.70	0.07	0.67	11.50	11.614	-2.86	0.15
G	2.32	0.14	0.36	11.43	11.567	-7.20	0.12
H	1.84	0.23	0.20	11.33	11.468	-10.90	0.10

**Tableau 19. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines**

Ces résultats expérimentaux sont conformes à ceux obtenus par Pardal avec des C-S-H de départ dont le rapport C/S est égal à 0.66 et 0.95 [15]. Cependant, nous notons que les valeurs de pH obtenus dans ce travail et ceux obtenus par Pardal sont différentes. Le calcul du pH en respectant l'électroneutralité de la solution indique une surestimation du pH pour les points de Pardal. Le rapport Al/Si est calculé par la méthode des restes en supposant que nous avons effectivement une seule phase solide, le C-A-S-H, dans le système (Tableau 19).

(ii) Synthèses de C-A-S-H à partir d'un mélange de chaux, silice et d'aluminate monocalcique (CA)

Ces mélanges ont pour principal objectif l'obtention de phases C-A-S-H pures avec des compositions variées et pour lesquels la composition du mélange initial est connue. Par ailleurs, par cette méthode nous nous affranchissons de la variabilité sur la composition de la solution d'hydratation du C<sub>3</sub>A utilisée dans la méthode précédente. Cette méthode a également pour but d'assurer une meilleure répétabilité.

Les réactifs ont été introduits dans 250 mL d'eau permutée distillée avec les proportions suivantes :

n° éch.	mSiO <sub>2</sub> (g)	mCaO (g)	mCA (g)	Al/Si	C/S
1	2.360	1.487	0.155	0.05	0.70
2	2.360	1.432	0.311	0.10	0.70
3	2.360	1.377	0.466	0.15	0.70
4	2.360	1.322	0.621	0.20	0.70
5	2.360	1.267	0.777	0.25	0.70
6	2.360	1.211	0.932	0.30	0.70
7	2.360	1.156	1.088	0.35	0.70
8	2.360	1.101	1.243	0.40	0.70

**Tableau 20. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 0.70**

n° éch.	mSiO <sub>2</sub> (g)	mCaO (g)	mCA (g)	Al/Si	C/S
9	2.560	2.265	0.013	0.004	0.95
10	2.560	2.260	0.027	0.008	0.95
11	2.560	2.251	0.054	0.016	0.95
12	2.560	2.232	0.108	0.032	0.95
13	2.560	2.210	0.169	0.050	0.95
14	2.560	2.150	0.337	0.100	0.95
15	2.560	2.091	0.506	0.150	0.95
16	2.560	2.031	0.674	0.200	0.95
17	2.560	1.971	0.842	0.250	0.95
18	2.560	1.911	1.011	0.300	0.95
19	2.560	1.852	1.179	0.350	0.95
20	2.560	1.792	1.348	0.400	0.95

**Tableau 21. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 0.95**

n° éch.	mSiO <sub>2</sub> (g)	mCaO (g)	mCA (g)	Al/Si	C/S
21	2.590	2.412	0.014	0.004	1.00
22	2.590	2.408	0.027	0.008	1.00
23	2.590	2.398	0.055	0.016	1.00
24	2.590	2.379	0.109	0.032	1.00
25	2.590	2.357	0.171	0.050	1.00
26	2.590	2.296	0.341	0.100	1.00
27	2.590	2.236	0.511	0.150	1.00
28	2.590	2.176	0.682	0.200	1.00
29	2.590	2.115	0.852	0.250	1.00
30	2.590	2.055	1.023	0.300	1.00
31	2.590	1.994	1.193	0.350	1.00
32	2.590	1.934	1.364	0.400	1.00

**Tableau 22. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 1.00**

n° éch.	mSiO <sub>2</sub> (g)	mCaO (g)	mCA (g)	Al/Si	C/S
33	2.360	2.641	0.006	0.002	1.20
34	2.360	2.639	0.012	0.004	1.20
35	2.360	2.634	0.024	0.008	1.20
36	2.360	2.626	0.049	0.016	1.20
37	2.360	2.588	0.155	0.050	1.20
38	2.360	2.533	0.310	0.100	1.20
39	2.360	2.478	0.466	0.150	1.20
40	2.360	2.423	0.621	0.200	1.20
41	2.360	2.368	0.776	0.250	1.20
42	2.360	2.313	0.932	0.300	1.20
43	2.360	2.258	1.088	0.350	1.20
44	2.360	2.203	1.242	0.400	1.20

**Tableau 23. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 1.20**

n° éch.	mSiO <sub>2</sub> (g)	mCaO (g)	mCA (g)	Al/Si	C/S
45	2.070	2.742	0.003	0.001	1.42
46	2.070	2.742	0.005	0.002	1.42
47	2.070	2.741	0.008	0.003	1.42
48	2.070	2.740	0.011	0.004	1.42

**Tableau 24. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 1.42**

n° éch.	mSiO <sub>2</sub> (g)	mCaO (g)	mCA (g)	Al/Si	C/S
49	1.980	2.808	0.003	0.001	1.52
50	1.980	2.807	0.005	0.002	1.52
51	1.980	2.806	0.008	0.003	1.52
52	1.980	2.805	0.010	0.004	1.52

**Tableau 25. Réactifs initiaux introduits pour un rapport C/S de 1.52**

Le dosage des filtrats par ICP-OES, dont le protocole détaillé est décrit dans le chapitre méthodologie, donnent la composition ionique suivante :

n° éch.	[Ca] mmol.L <sup>-1</sup>	[Si] mmol.L <sup>-1</sup>	[Al] μmol.L <sup>-1</sup>
1	*	*	*
2	0.96	2.14	12
3	*	*	*
4	0.98	2.34	4
5	1.05	2.58	<1
6	1.16	2.81	9
7	1.18	3.12	9
8	*	*	*

**Tableau 26. Résultats des analyses des filtrats à 1 an – C/S = 0.70**

Pour ces synthèses, les concentrations en aluminium sont négligeables. Les valeurs obtenues par ICP-OES sont dans la limite de détection.

n° éch.	[Ca] mmol.L <sup>-1</sup>	[Si] μmol.L <sup>-1</sup>	[Al] μmol.L <sup>-1</sup>
9	2.62	100.6	1.1
10	2.67	96.7	3.4
11	2.63	96.1	4.7
12	2.51	104.2	9.3
13	2.31	123.5	19.2
14	1.91	153.9	39.1
15	1.61	216.0	59.8
16	1.30	325.3	60.3
17	1.03	484.8	39.4
18	1.05	498.2	44.6
19	1.01	632.8	30.0
20	0.99	777.3	23.4

**Tableau 27. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – C/S = 0.95**

n° éch.	[Ca] mmol.L <sup>-1</sup>	[Si] μmol.L <sup>-1</sup>	[Al] μmol.L <sup>-1</sup>
21	3.57	69.7	0.8
22	3.56	67.0	1.9
23	3.65	63.9	3.6
24	3.52	67.6	7.2
25	3.39	64.2	9.6
26	2.74	89.9	29.8
27	2.08	158.7	49.8
28	1.64	216.0	71.3
29	1.40	284.7	84.1
30	1.38	310.1	86.9
31	1.55	223.4	163.1
32	0.94	893.0	16.0

**Tableau 28. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – C/S = 1.00**

n° éch.	[Ca] mmol.L <sup>-1</sup>	[Si] μmol.L <sup>-1</sup>	[Al] μmol.L <sup>-1</sup>
33	6.43	16.8	0.8
34	6.61	18.5	2.4
35	6.76	22.0	1.1
36	6.75	18.1	1.5
37	6.38	27.6	1.9
38	5.23	35.1	6.6
39	3.94	57.0	22.0
40	3.33	71.8	34.5
41	2.97	74.0	37.0
42	2.61	91.3	115.5
43	2.48	97.0	80.5
44	2.08	133.9	161.6

**Tableau 29. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – C/S = 1.20**

n° éch.	[Ca] mmol.L <sup>-1</sup>	[Si] μmol.L <sup>-1</sup>	[Al] μmol.L <sup>-1</sup>
45	14.59	5.0	0.5
46	15.09	6.6	0.1
47	14.61	6.4	0.1
48	14.69	5.9	0.2

**Tableau 30. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – C/S = 1.42**

n° éch.	[Ca] mmol.L <sup>-1</sup>	[Si] μmol.L <sup>-1</sup>	[Al] μmol.L <sup>-1</sup>
49	17.94	4.2	0.1
50	18.06	3.5	0.5
51	18.00	3.6	0.2
52	18.03	3.7	1.3

**Tableau 31. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines – C/S = 1.52**

L'ensemble de ces résultats montre que :

- l'augmentation dans le mélange initial du rapport Al/Si pour un rapport C/S fixé conduit à une diminution systématique de la concentration en calcium dans le filtrat.
- la concentration en aluminium dans le filtrat est toujours très faible.

Ces deux points peuvent être interprétés par la précipitation d'une phase aluminatée plus riche en calcium.

*(iii) Synthèses à partir de C-S-H(0.66) et de Katoite*

Dans ce système pseudo-ternaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, l'hypothèse peut être faite que la Katoite et le C-A-S-H coexistent. L'objectif principal de ces synthèses est alors de vérifier la stabilité de la katoite vis-à-vis du C-S-H pour mieux appréhender l'état d'équilibre. Les résultats de ces synthèses pourraient éventuellement conduire à établir un protocole pour la synthèse de C-A-S-H purs ou déterminer une ligne d'équilibre entre ces deux hydrates.

Ainsi, les réactifs sont introduits dans les proportions suivantes de manière à pouvoir identifier la phase minoritaire par DRX dans un échantillon de référence :



n° éch.	Masse de C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> (mg)	Masse de CaO (mg)	Masse de SiO <sub>2</sub> (mg)
53	302	302	494
54	212	302	494
55	151	302	494
56	500	55	59

**Tableau 32. Réactifs initiaux introduits dans différents rapports molaires**

Le dosage des filtrats par ICP-OES donne la composition suivante :

n° éch.	[Ca] mmol.L <sup>-1</sup>	[Si] µmol.L <sup>-1</sup>	[Al] µmol.L <sup>-1</sup>
53	1.23	780	13
54	1.44	1555	2
55	1.28	1360	3
56	4.49	50	680

**Tableau 33. Résultats des analyses des filtrats à 4 semaines**

n° éch.	C-S-H( )	C-S-H( )	katoite	hydrogrenat	stratlingite
53	0.26	-0.05	-7.47	-5.07	-2.28
54	0.55	0.20	-9.28	-6.57	-3.58
55	0.44	0.05	-9.22	-6.52	-3.41
56	-0.20	0.01	-0.09	0.81	1.46

**Tableau 34. Calcul des indices de saturation**

Les points expérimentaux 53 à 55 sont légèrement sursaturés par rapport aux C-S-H( ) alors que l'échantillon 56 est sursaturé par rapport aux phases aluminates. Les très faibles concentrations en aluminium (échantillons 53 à 55) peuvent être interprétés par une très faible réactivité du C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> ou par la précipitation d'une phase aluminate très peu soluble. L'échantillon 56 montre que la précipitation d'une phase aluminate est possible.

## 2. Analyses des solides

Nous avons vu que l'analyse de la composition de la solution des échantillons est insuffisante pour établir un modèle thermodynamique. En effet, la stoechiométrie de l'hydrate est

également une information indispensable. La stoechiométrie peut être obtenue facilement dès lors que les échantillons contiennent une unique phase. Nous avons donc vérifié par diffraction des rayons X la nature des phases effectivement présentes.

Pour ces analyses, les solides ont été filtrés et séchés conformément à la technique décrite dans la partie méthodologie.

### 3. Bilan des différents protocoles

Le protocole mis au point par Pardal permet effectivement de synthétiser des hydrates purs de C-A-S-H. Néanmoins, pour ces synthèses, le calcul des indices de saturation des hydrates pouvant précipiter dans le système indique que la Katoite, les Hydrogrenats et la Stratlingite pourraient précipiter.

n° Ech.	C-S-H( )	C-S-H( )	Katoite	Hydrogrenat	Stratlingite
A	-0.61	-0.41	0.99	1.62	2.29
B	-0.51	-0.33	0.51	1.36	2.30
C	-0.52	-0.39	0.13	0.96	1.87
D	-0.36	-0.26	-0.47	0.57	1.67
E	-0.32	-0.26	-0.95	0.18	1.40
F	-0.31	-0.29	-1.53	-0.31	1.06
G	-0.08	-0.10	-2.42	-0.92	0.67
H	0.01	-0.09	-3.57	-1.81	0.12

Tableau 35. Calcul des indices de saturation des échantillons A à H

Afin de déceler un éventuel facteur cinétique qui permettrait l'obtention de C-A-S-H purs avant la précipitation d'autres phases aluminates plus stables, ces échantillons ont été reproduits sur de plus longues échéances. Ainsi, la comparaison de cette série avec une série d'échantillons identique agités pendant 1 an ne montre pas d'évolution majeure en termes de composition ; seules des traces de carbonatation apparaissent sous forme de carbonates de calcium. Ce résultat tend à montrer que les C-A-S-H synthétisés par cette méthode sont stables sur une période d'au moins un an.

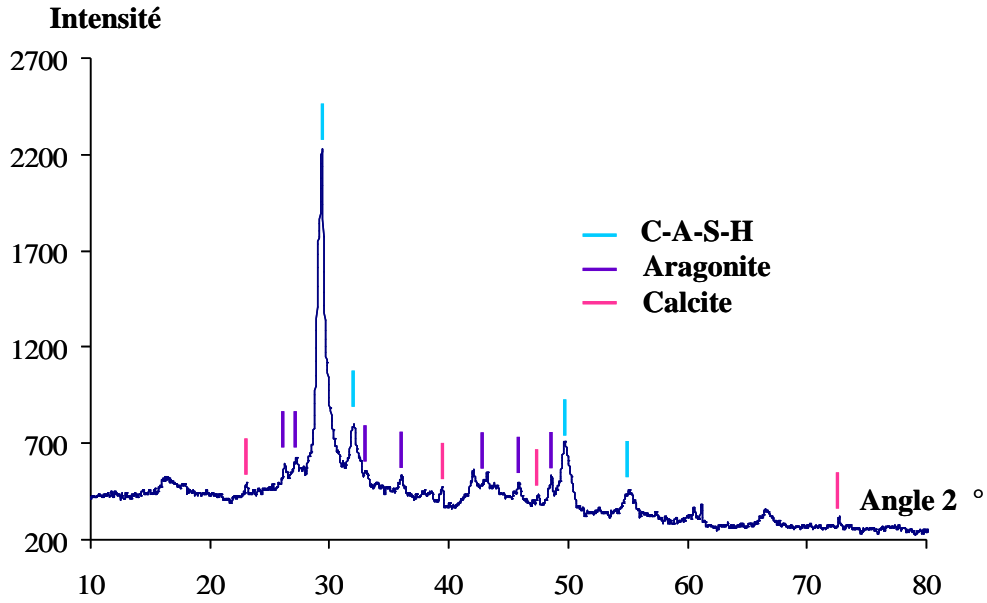


Figure 56. Cliché de diffraction d'un échantillon agité 1 an avec 1g de C-S-H(0.8) dans une solution de C<sub>3</sub>A

Le protocole par mélange de phases pures anhydres ne permet pas d'obtenir un unique hydrate pour des rapports Al/Si introduits supérieurs à 0.05. Les clichés de diffractions indiquent un mélange de C-A-S-H, de katoite et de traces de stratlingite. Ces échantillons sont clairement hors équilibre puisque dans un système quaternaire, la règle de la variance de Gibbs indique qu'il ne peut pas exister plus de 2 phases solides pour différentes compositions. La comparaison de ces séries avec des séries d'échantillons similaires agités pendant 1 an ne montrent pas d'évolution ; seules des traces de carbonatation apparaissent éventuellement sous forme de carbonates de calcium.

Pour les séries avec un rapport Al/Si initial inférieur à 0.05, des échantillons purs de C-A-S-H peuvent être obtenus. Toutefois, pour ces échantillons la quantité de phases aluminates, autre que du C-A-S-H, qui pourrait précipiter peut être inférieure à la limite de détection.

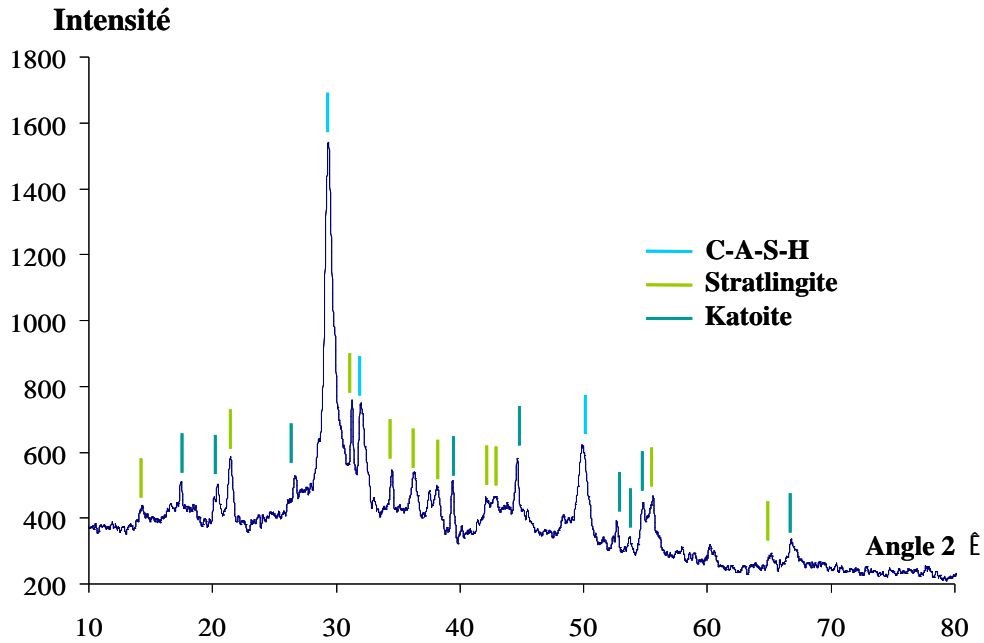


Figure 57. Cliché de diffraction d'un échantillon agité 1 an avec un rapport C/S de 0.95 et un rapport Al/Si de 0.25

Le protocole par mélange de C-S-H et de katoite, donne des résultats encourageants. En effets, les essais ont été comparés à un mélange de référence obtenu par mélange à sec des phases afin de vérifier si la phase C-A-S-H ou la katoite est la plus stable. Il semble que pour des quantités de katoite suffisamment faibles, cette dernière tende à disparaître pour former uniquement du C-A-S-H. Le C-A-S-H dans ces conditions serait donc plus stable que la katoite. La disparition d'une phase cristalline peut cependant se faire au profit d'une phase moins bien cristallisée qui n'apparaîtrait alors pas sur les diffractogrammes comme les hydrogrenats. Les analyses thermogravimétriques ont alors été effectuées pour détecter la présence de phases amorphes.

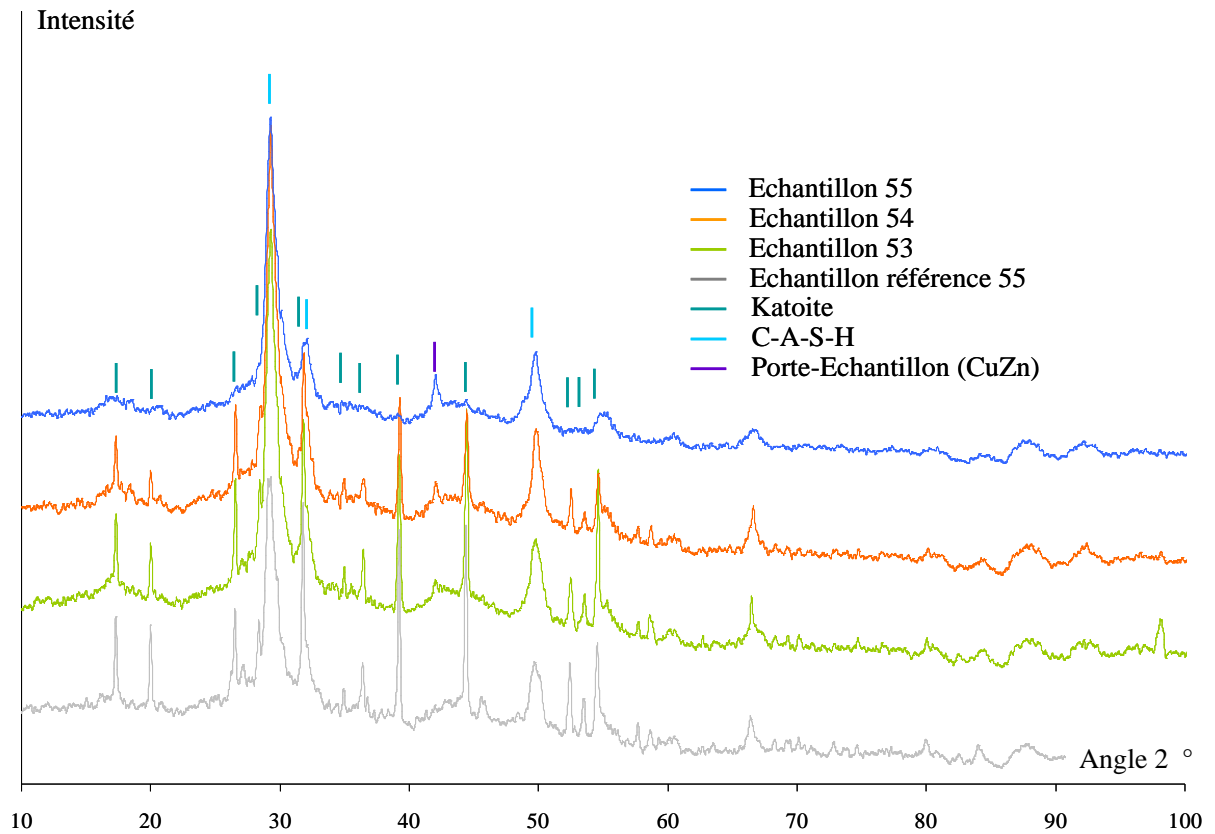


Figure 58. Cliché de diffraction de mélange de C-S-H et de Katoite dans différentes proportions d'après le tableau 32 comparés à un échantillon de référence dans les mêmes proportions que l'échantillon 55.

#### Dérivée de la perte de masse dm/dT

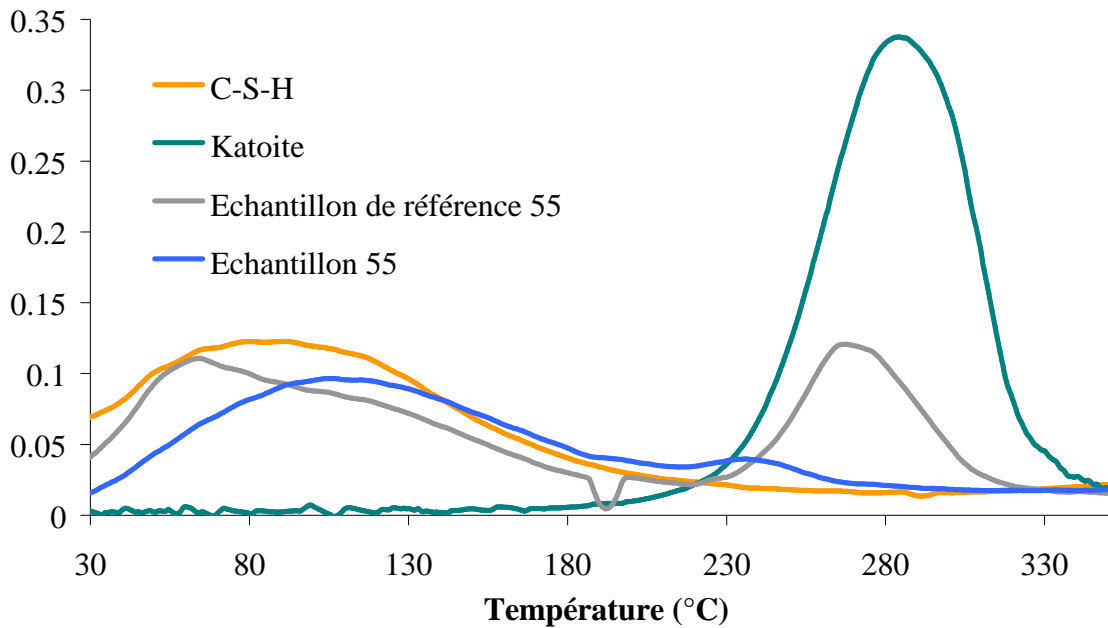


Figure 59. Thermogramme de l'échantillon 55 – échantillon de référence et hydrates purs.

Néanmoins pour l'échantillon 55 qui semble ne plus avoir de katoite, une analyse thermogravimétrique révèle encore la présence probable de cet hydrate même si une diminution notable avec l'échantillon de référence est mise en évidence. La conclusion principale est donc que la katoite disparaît au profit de la phase C-A-S-H. En négligeant la masse de katoite restante et la solubilité, nous pouvons estimer la stoechiométrie du C-A-S-H de cet échantillon. Ainsi le rapport Al/Si serait égal à environ 0.1 et le rapport C/S serait égal à environ 0.8.

Il apparaît donc que suivant le mode de synthèse, les hydrates formés sont différents pour des mélanges initiaux relativement similaires. Par conséquent, soit le système étudié est métastable, soit la réaction est très lente. En effet, même si les constantes d'équilibre des hydrates étaient incorrectes, dans un système quaternaire, il ne peut pas exister plus de 2 phases solides pour différentes compositions. Pour la modélisation du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, il est indispensable de disposer de données sur les hydrates purs. Les données utilisées pour la modélisation seront donc celles issues des points synthétisés avec le protocole de Pardal qui permet d'obtenir des C-A-S-H purs.

#### 4. Modélisation

Nous avons vu dans la partie bibliographique que les C-S-H et les C-A-S-H ont une structure fortement similaire. Le chapitre consacré aux C-S-H a montré qu'une approche basée sur un produit de solubilité unique et la prise en compte des équilibres des réactions de surface permet de décrire la composition de la solution et du solide à l'équilibre. Nous allons essayer de reproduire la même approche pour décrire les C-A-S-H.

Pour établir un modèle thermodynamique du C-A-S-H, nous avons besoin de déterminer son équilibre de solubilité et sa constante de solubilité, mais également les constantes d'équilibres associées aux réactions de surfaces. Nous avons vu dans la partie bibliographique, que les C-A-S-H sont des C-S-H « enrichis » en aluminium. En effet, il a été mis en évidence 3 environnements différents :

- les Al(IV) en site tétraédrique
- les Al(V) en site pentaédrique
- Al(VI) en site octaédrique

Nous avons vu que les Al[IV] sont localisés sur les chaînes silicates préférentiellement sur des sites pontants. Si la localisation exacte dans la structure des Al[V] et Al[VI] est encore débattue, nous avons vu qu'il est raisonnable de les localiser en interfeuille de manière à compenser l'excès de charge négative. Nous devons donc traduire l'incorporation de l'aluminium dans ces différents sites possibles, qui peut être prise en compte dans l'équilibre de solubilité ou par des réactions de surface.

a. Produit de solubilité des C-A-S-H

Notre première intention est de prendre en compte l'aluminium dans l'équilibre de dissolution du C-A-S-H :



$$\text{avec : } K_s = \frac{(\text{Ca}^{2+})^x \times (\text{Al}(\text{OH})_4^-)^y \times (\text{H}_4\text{SiO}_4)}{(\text{H}^+)^{2x-y}}$$

$$\text{Nous avons alors : } \text{Log } K_s = x\text{Log}(\text{Ca}^{2+}) + y\text{Log}(\text{Al}(\text{OH})_4^-) + \text{Log}(\text{H}_4\text{SiO}_4) - (2x-y)\text{Log}(\text{H}^+)$$

Et nous pouvons donc établir :

$$\text{Log}(\text{H}_4\text{SiO}_4) + y(\text{Log}(\text{Al}(\text{OH})_4^-) - \text{pH}) = \text{Log } K_s - x(\text{Log}(\text{Ca}^{2+}) + 2\text{pH})$$

Puis :

$$\text{Log}(\text{H}_4\text{SiO}_4) + (\text{Al/Si})(\text{Log}(\text{Al}(\text{OH})_4^-) - \text{pH}) = \text{Log } K_s - x(\text{Log}(\text{Ca}^{2+}) + 2\text{pH})$$

La linéarisation de ce produit de solubilité permet de tracer les points expérimentaux avec une représentation en deux dimensions, et d'évaluer le coefficient directeur x qui équivaut au rapport C/S dans le solide qui se dissout.

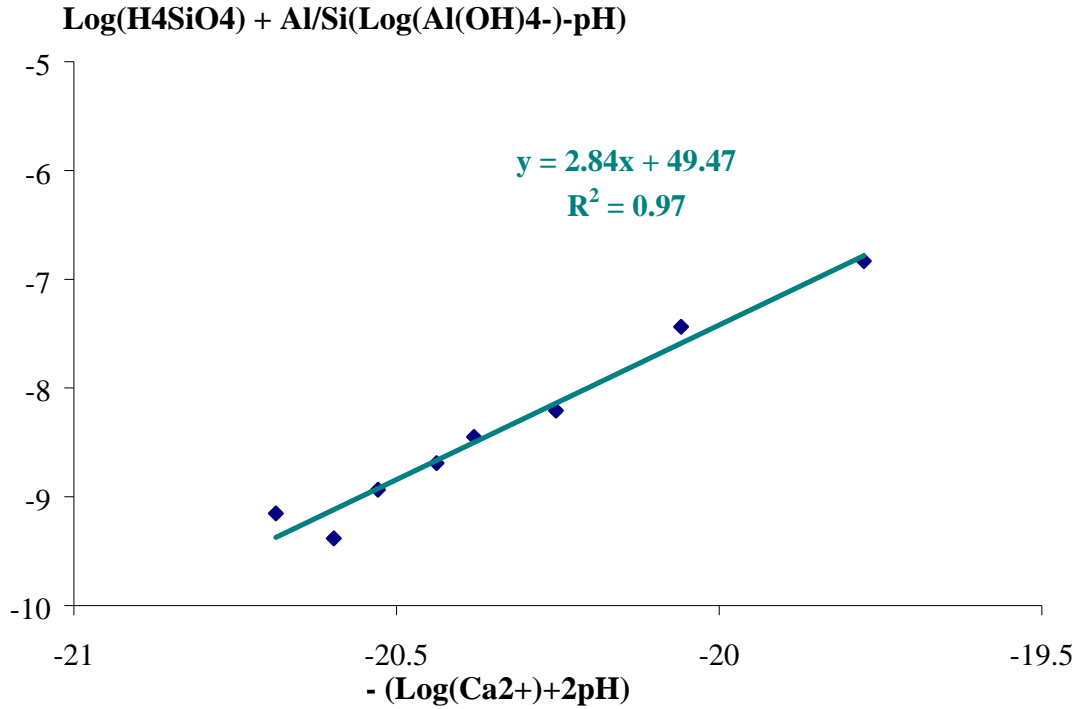


Figure 60. Points expérimentaux (Tableau 19) exprimés comme la somme des logarithmes des activités en H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sup>+</sup> et du rapport Al/Si en fonction de la somme des logarithmes des activités en Ca<sup>2+</sup> et H<sup>+</sup>

La figure ci-dessus nous indique qu'un unique produit de solubilité permet de décrire l'ensemble des points expérimentaux. Cependant, par cette représentation le rapport Al/Si est variable et ne permet donc pas d'établir une stoechiométrie pour le C-A-S-H. Par ailleurs, l'intégration d'aluminium directement dans le produit de solubilité revient alors à fixer initialement un rapport Al/Si minimum, ce qui va à l'encontre de l'objectif de décrire la stoechiométrie du C-A-S-H.

Nous avons alors supposé que l'aluminium n'entrait pas dans l'équilibre de solubilité du C-A-S-H, dont nous écrivons alors le produit de solubilité comme :

$$K_s = \frac{(Ca^{2+})^x \times (H_4SiO_4)}{(H^+)^{2x}}$$

Alors :  $\text{Log}(K_s) = x\text{Log}(Ca^{2+}) + \text{Log}(H_4SiO_4) - 2x\text{Log}(H^+)$

Il s'en déduit que :  $\text{Log}(H_4SiO_4) = \text{Log}(K_s) - x(\text{Log}(Ca^{2+}) + 2\text{pH})$



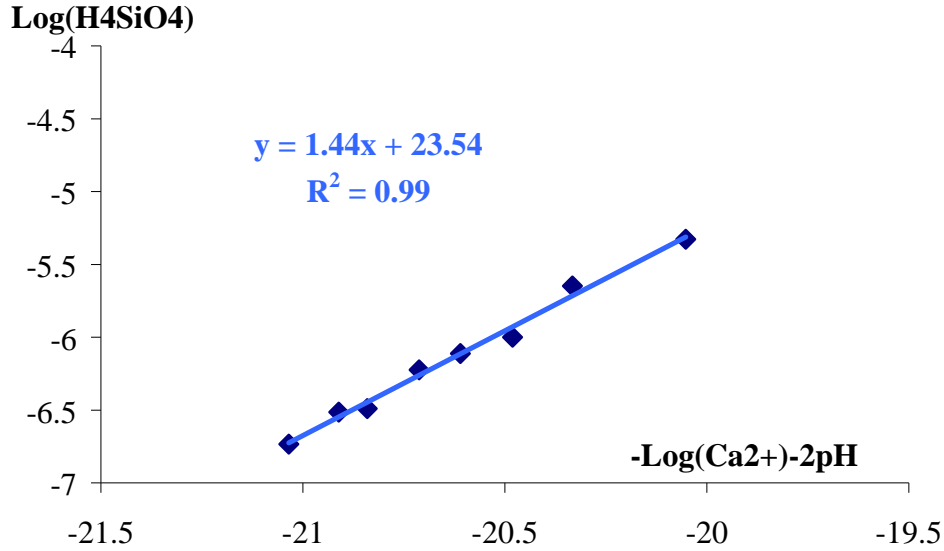


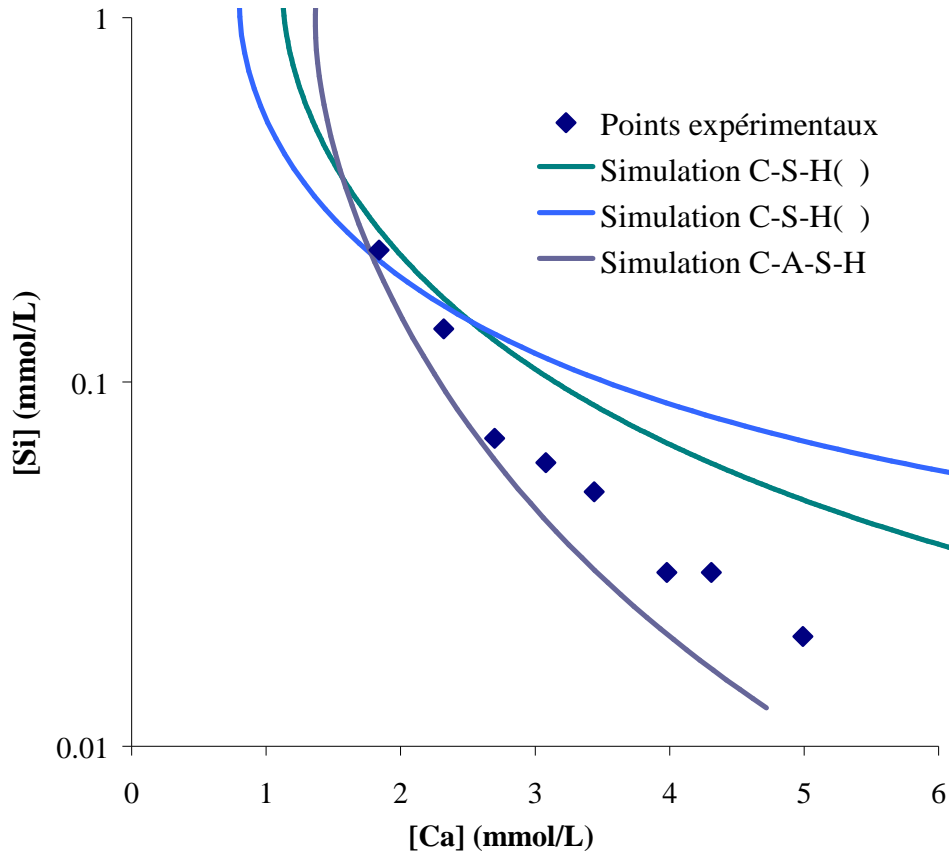
Figure 61. Points expérimentaux (Tableau 19) exprimés comme le logarithme de l'activité en H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> en fonction de la somme du logarithme de l'activité en Ca<sup>2+</sup> et du pH

Le mode de représentation de la figure ci-dessus nous montre que la réaction de dissolution sans prise en compte de l'aluminium permet également de décrire tous les points expérimentaux avec un unique produit de solubilité (Figure 61) :



$$\text{Avec } K = \frac{(\text{H}_4\text{SiO}_4)(\text{Ca}^{2+})^{1.44}}{(\text{H}^+)^{2.88}} \text{ et } K=10^{23.5}$$

L'incorporation d'aluminium dans le C-A-S-H peut alors être uniquement prise en compte par des réactions de surface. Cependant, cette écriture du produit de solubilité sans aluminium ne donne pas une stoechiométrie réaliste (C/S = 1.44). Cette méthode ne nous permet donc pas de déduire la stoechiométrie d'une brique élémentaire. Pour déterminer la brique élémentaire du C-A-S-H, nous comparons alors les données expérimentales du C-A-S-H avec les modèles du C-S-H( ) et du C-S-H( ) (Figure 62).



**Figure 62.** Concentration en silicates en fonction de la concentration en ions Ca<sup>2+</sup> dans le filtrat à partir du tableau 19– comparaison avec les modèles de solubilité des C-S-H( ) et du C-A-S-H d’après l’équilibre (1)

Les échantillons synthétisés ont des concentrations en hydroxyde de calcium pour lesquelles le C-S-H( ) est le plus stable. Ce premier point nous fait privilégier le modèle du C-S-H( ) plutôt que celui du C-S-H( ).

Les indices de saturation calculés à partir de la composition du filtrat des C-A-S-H(0.8) (Tableau 19) indique que la plus faible sous-saturation est par rapport au C-S-H( ) (Tableau 35). Ainsi, les C-A-S-H sont légèrement moins solubles que les C-S-H, ce qui nous indique que le produit de solubilité et la constante de solubilité peuvent être légèrement différents.

Ces résultats ne permettent cependant pas d’affirmer avec certitude d’une relation entre le C-S-H( ) et le C-A-S-H pour un modèle thermodynamique.

Nous faisons alors l’hypothèse pour notre modèle thermodynamique, que l’équilibre de dissolution d’un C-A-S-H est identique à celui d’un C-S-H( ). Compte tenu de la forte similarité entre la structure du C-S-H et du C-A-S-H, nous avons alors choisi de reprendre la

même brique élémentaire, c'est-à-dire un dimère coordiné par deux atomes de calcium. Ainsi, le produit de solubilité et les réactions de surface décrites dans le modèle du C-S-H( ) sont intégrées au modèle C-A-S-H. De la même manière, l'incorporation de l'aluminium dans le C-A-S-H est traduite par des réactions de surface.

#### b. Solubilité

Le produit de solubilité du C-A-S-H, représenté par la formation du bloc élémentaire dimérique, est défini par l'équilibre de solubilité suivant :



#### c. Surface des C-A-S-H

Le nombre de sites silanols est identique à celui d'un C-S-H( ), c'est-à-dire 2 sites de surface par bloc élémentaire ou 2 moles de sites silanols par mole de C-A-S-H. Ces sites sont donc répartis avec une pondération de 0.5<sub>sites externes</sub> pour 1.5<sub>sites internes</sub> afin de distinguer l'interfeuillet de la surface.

Nous avons vu que la différence structurale entre le C-S-H et le C-A-S-H intervient principalement sur la distance interfeuillet selon l'axe c. Par conséquent, il semble raisonnable de conserver la même surface spécifique que pour le C-S-H( ) :

$$5.58 \text{ \AA} \times 7.39 \text{ \AA} \times 6.023 \times 10^{23} \sim 248366 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

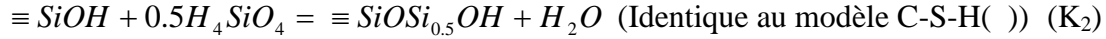
#### d. Equilibres de surface du C-A-S-H

##### (i) Polymérisation de deux blocs élémentaires

Dans le cas des C-A-S-H, la longueur de la chaîne dépend de la polymérisation de deux blocs élémentaires successifs par un tétraèdre de silice ou un aluminate tétraédrique. La longueur de la chaîne est modulée par la compétition entre la réaction de :

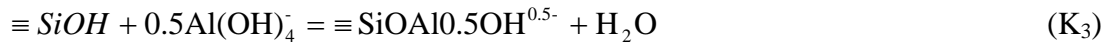
- Polymérisation par un silicate :

A la surface et en interfeuillelet la réaction est identique, avec comme équation :



- Polymérisation par un aluminate :

L'insertion d'un ion aluminate Al(IV) en site pontant, implique une charge négative supplémentaire. En surface externe, cette charge peut être explicitée, l'équation est alors écrite comme :



En interfeuillelet, l'électroneutralité de la structure du C-A-S-H doit être respecté. Ainsi, l'équilibre de polymérisation doit être complété par l'adsorption d'espèces chargées positivement pour compenser la charge négative de l'aluminate pontant.

*(ii) Adsorption d'ions calcium en compensation de charge*

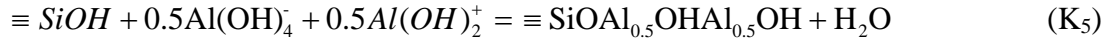
Nous avons considéré que des ions calcium peuvent s'adsorber sur les aluminates comme sur les silanols. Un ion calcium peut alors être directement mis en compensation de charge, avec l'équation suivante :



*(iii) Adsorption d'ions aluminium en compensation de charge*

Nous avons vu dans la partie bibliographique la présence possible d'aluminium en environnement pentaédrique et octaédrique dans les C-A-S-H pour compenser la charge négative supplémentaire. La présence d'Al(VI) est alors associée à la coordination habituelle d'un ion métallique et de ses molécules d'eau de solvation [113]. La présence d'Al(V) dans les C-A-S-H est avérée, et interprétée par la structure locale de l'interfeuillelet. L'écrantage de certains atomes dans la structure autoriserait en effet cette coordination [48].

Dans notre modèle, nous avons choisi de regrouper les Al(V) et Al(VI). Nous avons alors introduit l'espèce  $Al(OH)_2^+$  pour décrire la compensation de la charge avec l'équation suivante :



Nous avons choisi l'espèce  $Al(OH)_2^+$  car elle permet d'obtenir un complexe satisfaisant l'électroneutralité de l'interfeuillet. De plus, il s'agit de l'espèce chargée positivement la plus représentée pour des pH compris entre 9.5 et 12.5.

Cette équation décrit alors l'insertion d'Al(V) et d'Al(VI) dans la structure du C-A-S-H.

A la surface externe, nous aurions pu imaginer écrire de nouveaux équilibres d'adsorption du calcium et de l'aluminium, avec éventuellement une charge positive du complexe formé. Cependant, nous avons choisi de reprendre les mêmes équilibres que dans l'interfeuillet pour ne pas écrire davantage d'équilibres que nous n'avons de contraintes expérimentales. Nous décrivons ainsi l'incorporation d'aluminium à la surface et en interfeuillet par trois équilibres de surface distincts.

*(iv) Ionisation et adsorption de calcium sur les sites silanols aux interfaces*

Les réactions de surface traduisant l'ionisation des sites silanols et l'adsorption de calcium sur les C-A-S-H sont chimiquement identiques à celles développées pour les C-S-H( ). Cette contrainte permet d'assurer une cohérence entre les différents modèles.

### 5. Détermination des constantes d'équilibre

La constante de la réaction qui décrit la solubilité du bloc élémentaire est affinée sur les valeurs expérimentales.

Les réactions décrivant l'ionisation d'un site silanol, la complexation d'un ion calcium, et la polymérisation d'un silicate à la surface d'un C-A-S-H sont supposées chimiquement

équivalentes à celles se produisant à la surface des C-S-H. Ainsi les valeurs de constante sont strictement identiques à celles proposées pour les C-S-H.

La constante de polymérisation par un aluminate à la surface externe est affinée grâce à la valeur du point isoélectrique pour les C-A-S-H.

La constante de polymérisation par un aluminate dans l'interfeuille et la constante traduisant l'insertion d'Al(V) et Al(VI) sont affinées à partir de la composition en aluminium dans la solution, de la stoechiométrie du solide, et de la distribution mesurée par <sup>27</sup>Al RMN entre les Al(IV), les Al(V) et les Al(VI) qui donne approximativement 85% d'Al(IV) [15].

Ainsi les valeurs de constante du modèle thermodynamique du C-A-S-H sont principalement contraintes par celles du C-S-H qui ont été affinées à partir de davantage de données expérimentales. Cependant, les 3 réactions traduisant l'incorporation d'aluminium ont été affinées à partir de trois données expérimentales distinctes : composition ionique, stoechiométrie, point isoélectrique. Ainsi, la disponibilité de l'aluminium dans les C-A-S-H est contrainte, par rapport aux données expérimentales et au modèle du C-S-H.

Les constantes d'équilibres différentes du modèle C-A-S-H sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Log K <sub>1</sub>	Log K <sub>3</sub>	Log K <sub>4</sub>	Log K <sub>5</sub>
29	3.3	2.0	8.2

**Tableau 36. Valeurs des constantes d'équilibre affinées**

## 6. Résultat des simulations

Sur les figures 63 à 68, la solubilité des C-A-S-H est décrite par des projections en deux dimensions : concentrations en calcium, silicates, aluminium, hydroxyde. Les simulations ont également été produites à partir de la composition initiale des échantillons pour évaluer l'écart entre la solubilité expérimentale et la solubilité calculée. La description de la solubilité sur ces diagrammes est plutôt bonne. Les écarts entre les simulations et les points expérimentaux tiennent du fait d'un compromis entre les différentes contraintes expérimentales. Sur la figure

66, les valeurs de pH semblent sous-estimées. En effet, en recalculant les valeurs de pH à partir des concentrations en calcium, silicates et aluminium et en accord avec l'électroneutralité de la solution, ces valeurs sont majorées. Avec ces valeurs recalculées, la description du pH est alors meilleure.

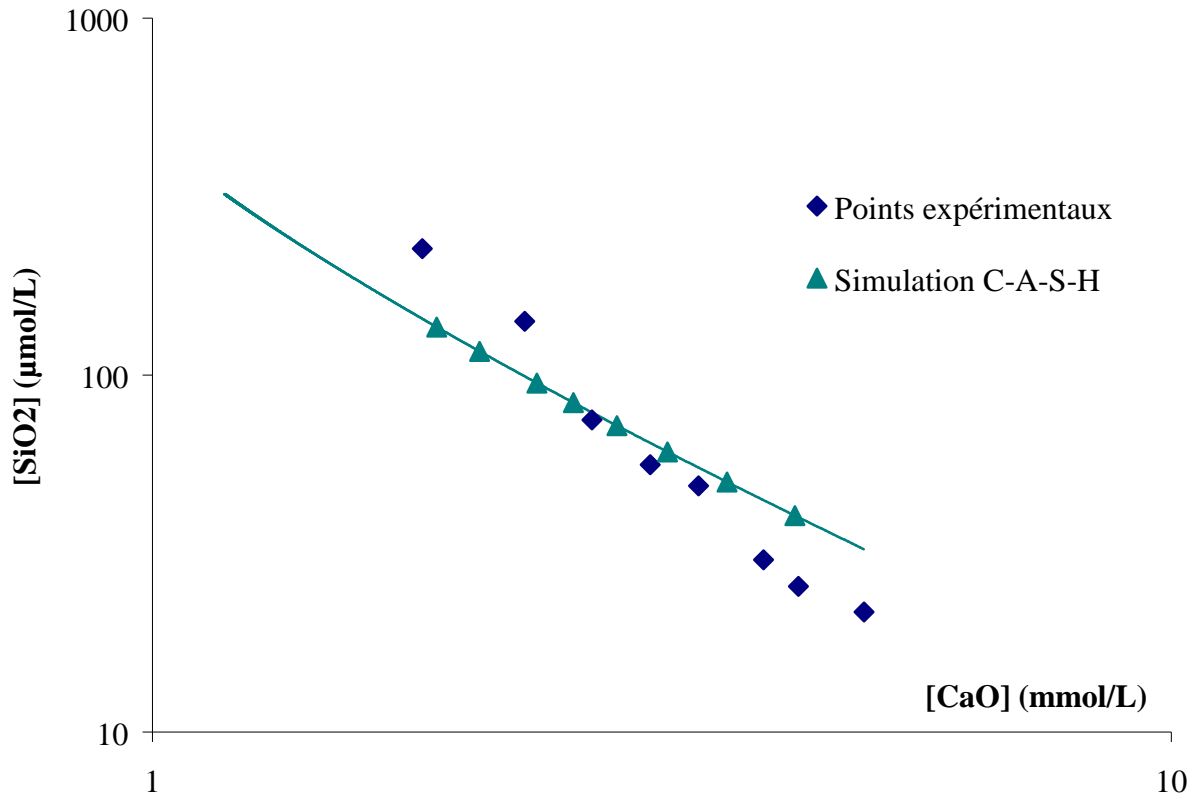


Figure 63. Concentration en calcium en fonction de la concentration en silicate dans le filtrat : points expérimentaux et simulation. Les triangles verts représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H.

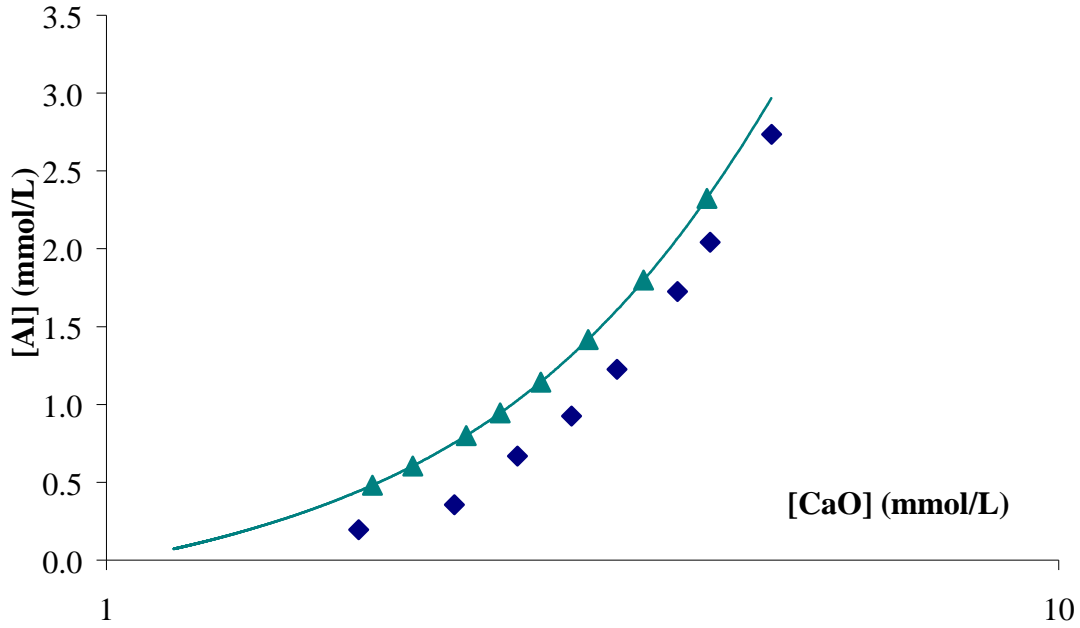


Figure 64. Concentration en aluminium en fonction de la concentration en calcium dans le filtrat : points expérimentaux et simulation. Les triangles verts représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H.

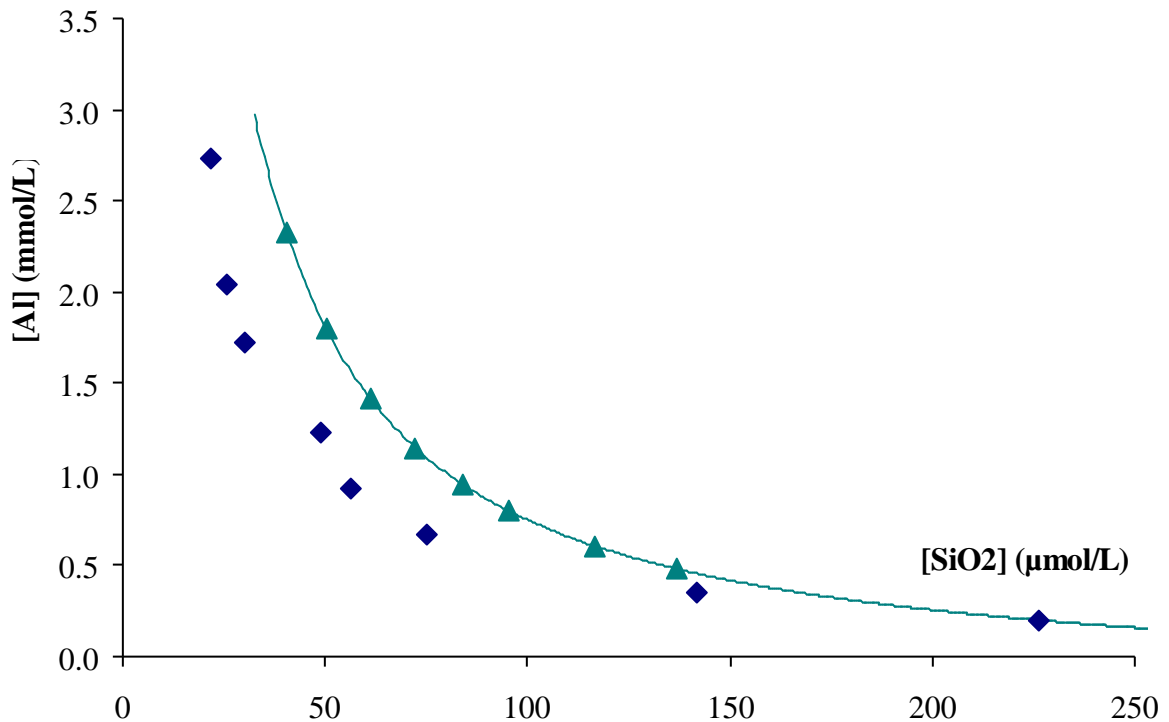


Figure 65. Concentration en aluminium en fonction de la concentration en silicates dans le filtrat : points expérimentaux et simulation. Les triangles verts représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H.



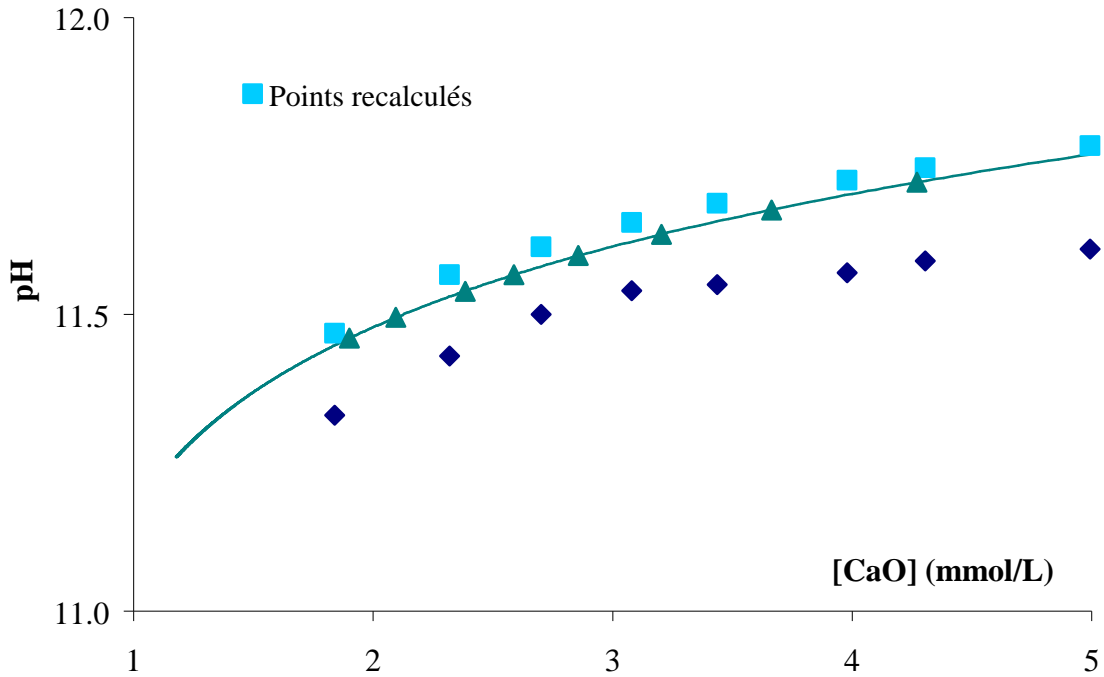


Figure 66. pH en fonction de la concentration en calcium dans le filtrat : points expérimentaux et simulation. Les triangles verts représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H. Les carrés bleus représentent le pH recalculé à partir de [CaO], [SiO<sub>2</sub>] et [Al] pour satisfaire l'électroneutralité.

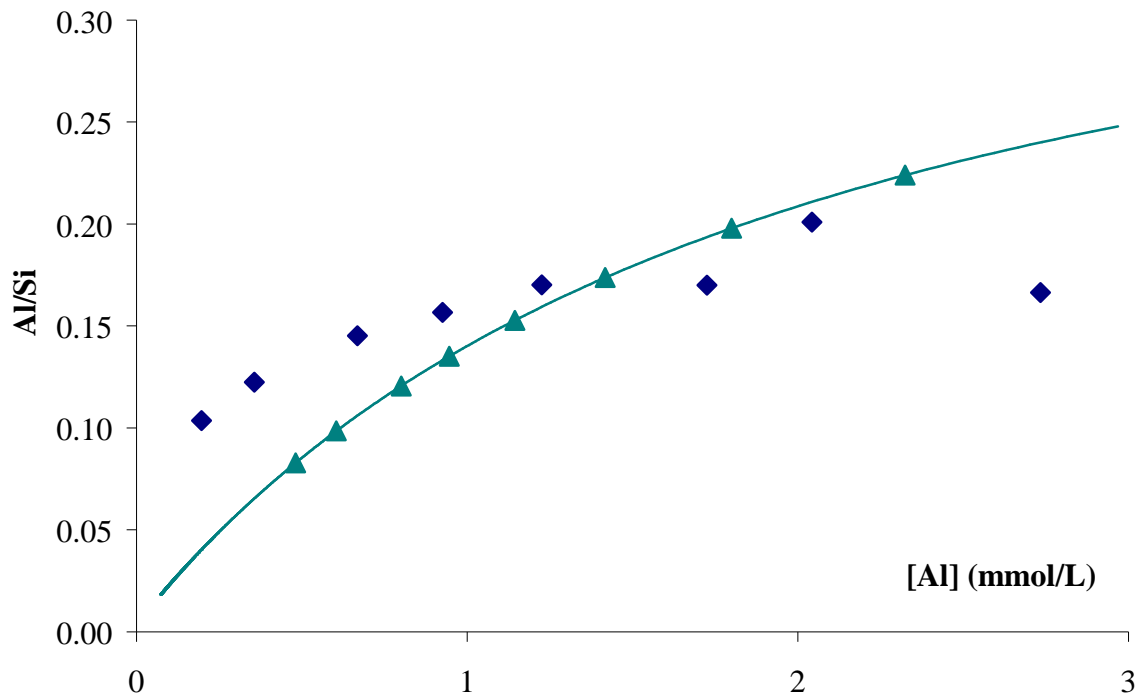
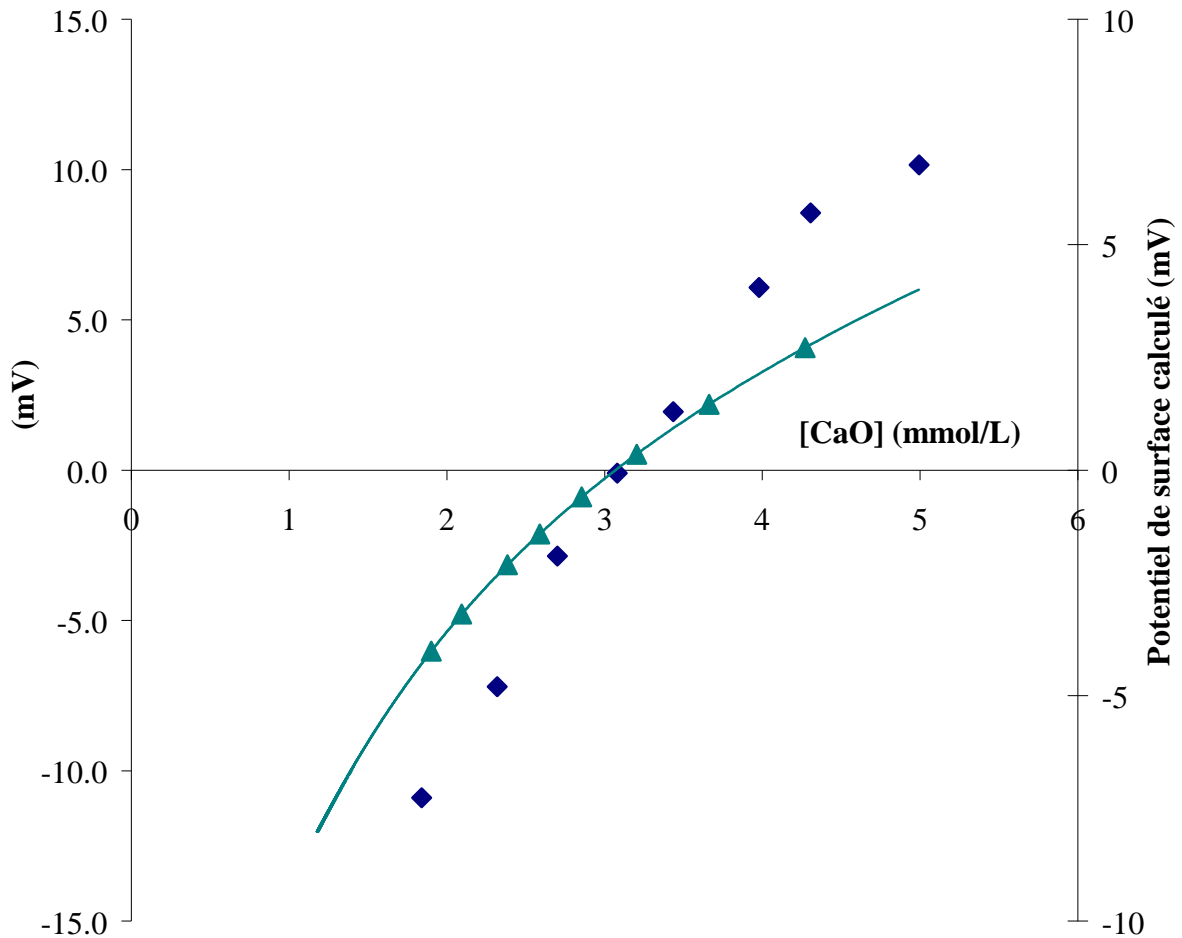


Figure 67. Rapport Al/Si dans le solide en fonction de la concentration en calcium dans le filtrat : points expérimentaux et simulation. Les triangles verts représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H.

La Figure 67 montre l'évolution de la stoechiométrie du C-A-S-H avec le rapport Al/Si. Ainsi, l'incorporation d'aluminium dans le C-A-S-H est décrite et la disponibilité en aluminium pour les autres phases aluminates est également décrite. Cette description semble bonne exceptée pour le dernier point correspondant à 0.1g de C-S-H ajoutée dans la solution de C<sub>3</sub>A, c'est-à-dire le point expérimental avec le moins de matière et donc le plus incertain. Cette valeur est alors probablement sous-estimée.



**Figure 68. Potentiel zêta mesuré en fonction de la concentration en calcium dans le filtrat – comparaison avec le potentiel de surface calculé par le modèle. Les triangles verts représentent les points simulés à partir de la composition initiale des échantillons A à H.**

Dans ce modèle, le potentiel de surface est calculé avec les réactions de surface décrites précédemment. Expérimentalement, la charge et le potentiel de surface ne sont pas accessibles. Le potentiel zêta mesuré traduit le potentiel apparent vis-à-vis de la solution. Les positions des points isoélectriques sont identiques et reflètent la bonne description de la charge de surface.

Il est toutefois intéressant de remarquer que la variation du potentiel zêta est similaire à celle du potentiel de surface calculé. En effet, dans notre modèle, le calcul du potentiel de surface tient compte des ions calcium adsorbés et de l'incorporation d'un ion Al(IV) pontant. En revanche, les valeurs absolues sont différentes (voir Chapitre II.D).

### 7. Application du modèle

Rappelons que l'objectif de l'ensemble de cette étude est de proposer un modèle thermodynamique capable de prédire la répartition minéralogique des mélanges cimentaires sur un temps très long. Les différents modèles exposés et en particulier celui du C-A-S-H ont alors un intérêt dans la perspective de connaître la disponibilité de l'aluminium vis-à-vis des autres phases. Il semble intéressant de représenter l'impact de la prise en compte de l'incorporation d'aluminium dans les C-S-H par rapport à un mélange fictif dans un premier temps. Dans un second temps, nous essayerons d'évaluer le modèle sur un mélange réel.

#### a. Système fictif

Nous avons considéré pour ce premier calcul une composition de départ similaire à un ciment Portland ordinaire contenant 5% de carbonate de calcium et un rapport liquide/solide égal à 4 :

Oxyde	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
Répartition (moles)	0.674	0.220	0.033	0.024	0.05

Tableau 37. Mélange initial en donnée d'entrée pour 250 mL

Les hydrates susceptibles d'être stables dans le système sont autorisés à précipiter : les C-S-H, les C-A-S-H, les hydrogrenats, la katoite, la stratlingite, les hydroaluminates de calcium, les carboaluminates... Les calculs donnent alors la répartition suivante :

Hydrate stable	Répartition (moles)	Al/Si	Ca/(Al+Si)
Calcite	$2.533 \cdot 10^{-2}$		
C-A-S-H	$1.052 \cdot 10^{-1}$	0.003	1.4
Ettringite	$7.999 \cdot 10^{-3}$		
Monocarboaluminate	$2.467 \cdot 10^{-2}$		
Portlandite	$2.376 \cdot 10^{-1}$		

Tableau 38. Répartition minéralogique des hydrates calculée

D'après ce premier calcul, nous pouvons voir sur le tableau ci-dessus que l'incorporation d'aluminium dans les C-A-S-H dans un ciment Portland ordinaire est très limitée (Al/Si = 0.003). Il est donc intéressant d'évaluer cette incorporation d'aluminium en réalisant des mélanges fictifs entre un ciment Portland ordinaire, noté OPC, et différentes proportions d'une cendre volante, notée CV, riche en silice et en alumine (Tableau 39).

Oxyde	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Répartition (moles)	0.051	0.515	0.252

**Tableau 39. Composition chimique de la cendre volante utilisée pour la simulation**

A partir de 4 mélanges, nous obtenons les compositions en oxydes suivantes qui sont introduites comme données d'entrée :

Oxyde	a: 90% OPC	b: 80% OPC	c: 70% OPC	d: 60% OPC
	/ 10% CV	/ 20% CV	/ 30% CV	/ 40% CV
CaO	0.65	0.59	0.48	0.42
SiO <sub>2</sub>	0.25	0.28	0.31	0.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.08	0.10	0.12
SO <sub>3</sub>	0.02	0.02	0.02	0.01
CO <sub>2</sub>	0.05	0.04	0.04	0.03

**Tableau 40. Mélanges initiaux a, b, c et d en données d'entrée pour 250 mL exprimés en moles**

Les différentes répartitions minéralogiques des hydrates et la stoechiométrie du C-A-S-H, calculées à partir des mélanges proposés, sont reportées dans les tableaux 41 à 47. Nous pouvons voir qu'avec une part croissante d'aluminium et de silice le rapport Al/Si augmente et le rapport Ca/(Al+Si) diminue conformément aux résultats expérimentaux de la littérature [51]. Cependant pour les mélanges b, c et d, il est indiqué la présence de stratlingite ou d'hydrogrenats qui pourraient réduire considérablement l'incorporation d'aluminium dans les C-A-S-H (Al/Si=0.04). Nous avons alors envisagé l'absence de stratlingite et d'hydrogrenats à l'équilibre. En effet, il existe une incertitude sur la constante de solubilité de la stratlingite et des hydrogrenats qui ne sont généralement pas présents dans les ciments hydratés à température ambiante. Nous avons donc présenté le calcul des répartitions minéralogiques des hydrates sans aucune restriction, et les même calculs lorsque la précipitation de la stratlingite et des hydrogrenats sont interdites.

Hydrate	Répartition (moles)	Al/Si	Ca/(Al+Si)
C-A-S-H	$1.193 \cdot 10^{-1}$	0.004	1.38
Ettringite	$7.199 \cdot 10^{-3}$		
Monocarboaluminate	$4.275 \cdot 10^{-2}$		
Hemicarboaluminate	$4.491 \cdot 10^{-3}$		
Portlandite	$6.991 \cdot 10^{-2}$		

**Tableau 41. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange a.**

Hydrate	Répartition (moles)	Al/Si	Ca/(Al+Si)
C-A-S-H	$1.175 \cdot 10^{-1}$	0.04	1.12
Ettringite	$6.399 \cdot 10^{-3}$		
Monocarboaluminate	$4.000 \cdot 10^{-2}$		
Hydrogrenat	$2.259 \cdot 10^{-2}$		
Stratlingite	$2.946 \cdot 10^{-3}$		

**Tableau 42. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange b – sans restriction**

Hydrate	Répartition (moles)	Al/Si	Ca/(Al+Si)
C-A-S-H	$1.235 \cdot 10^{-1}$	0.09	1.07
Monosulfoaluminate	$1.920 \cdot 10^{-2}$		
Monocarboaluminate	$3.464 \cdot 10^{-2}$		
Hemicarboaluminate	$1.071 \cdot 10^{-2}$		

**Tableau 43. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange b – précipitation de la stratlingite et des hydrogrenats interdites**

Hydrate	Répartition (moles)	Al/Si	Ca/(Al+Si)
C-A-S-H	$9.922 \cdot 10^{-2}$	0.04	1.10
Ettringite	$5.598 \cdot 10^{-3}$		
Monocarboaluminate	$9.636 \cdot 10^{-3}$		
Calcite	$2.536 \cdot 10^{-2}$		
Stratlingite	$7.916 \cdot 10^{-2}$		

**Tableau 44. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange c – sans restriction**

Hydrate	Répartition (moles)	Al/Si	Ca/(Al+Si)
C-A-S-H	$1.336.10^{-1}$	0.20	0.90
Ettringite	$3.848.10^{-3}$		
Hydroxyde d'aluminium	$4.815.10^{-2}$		
Monocarboaluminate	$3.500.10^{-2}$		
Monosulfoaluminate	$5.254.10^{-3}$		

**Tableau 45. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange c - précipitation de la stratlingite et des hydrogrenats interdites**

Hydrate	Répartition (moles)	Al/Si	Ca/(Al+Si)
C-A-S-H	$8.309.10^{-2}$	0.05	0.76
Ettringite	$4.668.10^{-3}$		
Calcite	$3.000.10^{-2}$		
Stratlingite	$1.023.10^{-1}$		
Hydroxyde d'aluminium	$1.584.10^{-2}$		

**Tableau 46. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange d – sans restriction**

Hydrate	Répartition (moles)	Al/Si	Ca/(Al+Si)
C-A-S-H	$1.397.10^{-1}$	0.17	0.86
Ettringite	$4.798.10^{-3}$		
Calcite	$3.000.10^{-2}$		
Monocarboaluminate	$1.752.10^{-2}$		
Hydroxyde d'aluminium	$1.386.10^{-1}$		

**Tableau 47. Répartition minéralogique des hydrates calculée du mélange d - précipitation de la stratlingite et des hydrogrenats interdites**

Ainsi, lorsque nous interdisons la précipitation de la stratlingite et des hydrogrenats, nous obtenons un rapport Al/Si pouvant atteindre 0.20 qui est nettement supérieur au résultat précédent. L'incorporation d'aluminium dans les C-A-S-H est donc bien prise en compte dans le modèle, mais ces différents calculs montrent que la solubilité des autres hydrates du système a un rôle important dans la stoechiométrie du C-A-S-H dans des mélanges complexes.

Aucune comparaison directe avec des résultats expérimentaux n'est possible pour ces mélanges hypothétiques. Il paraît donc intéressant de confronter notre modèle à un système réel où nous connaissons précisément la nature des hydrates à l'équilibre.

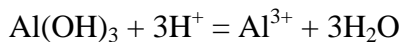
b. Système réel

Nous avons reproduit l'approche précédente pour décrire l'état d'équilibre d'une formulation de liant bas pH avec une teneur importante en aluminium développé par Bach avec [112] : 37.5% ciment Portland ordinaire, 32.5% de fumée de silice, 30% de cendres volantes. Nous avons traduit ce mélange réel par une composition en oxyde simplifiée reportée dans le tableau suivant :

Oxyde	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
Répartition (moles)	0.0230	0.0458	0.0044	0.0008

**Tableau 48. Mélange initial en donné d'entrée dans 250 mL d'après la simulation expérimentale proposée par Bach [112]**

Bach a montré que ces échantillons contiennent pour un état de quasi-équilibre : du C-A-S-H (Al/Si=0.15, Ca/(Al+Si)=0.66 et C/S=0.75), un hydroxyde d'aluminium amorphe, de la silice et des traces d'ettringite (hydrate de formule générale C<sub>6</sub>A<sub>3</sub>H<sub>32</sub>) dans certains échantillons. Si la solubilité de l'ettringite est bien connue, celle de l'hydroxyde d'aluminium amorphe l'est moins. En effet, il existe plusieurs valeurs de constante de solubilité pour cet hydrate dont l'équilibre est :



Avec les valeurs de Log K suivantes : 8.12 et 10.38

Hydrate stable	Répartition (moles)	Al/Si
C-A-S-H	6.382·10 <sup>-3</sup>	0.05
Stratlingite	3.932·10 <sup>-3</sup>	
Silice	2.215·10 <sup>-2</sup>	

**Tableau 49. Répartition minéralogique des hydrates calculée pour Log K<sub>Al(OH)3</sub> = 10.38**

Le calcul de la répartition minéralogique, avec Log  $K_{\text{Al(OH)}_3}$  égal à 10.38, indique la présence de stratlingite à l'équilibre (Tableau 50). Or l'analyse des échantillons ne révèle aucune trace de cet hydrate. Nous pouvons alors supposer que la constante de solubilité de la stratlingite est inexacte. Nous répétons alors le même calcul en interdisant cette fois la précipitation de la stratlingite.

Hydrate stable	Répartition (moles)	Al/Si
C-A-S-H	$9.977 \cdot 10^{-3}$	0.32
Ettringite	$3.691 \cdot 10^{-3}$	
Silice	$1.919 \cdot 10^{-2}$	

**Tableau 50. Répartition minéralogique des hydrates calculée pour Log  $K_{\text{Al(OH)}_3} = 10.38$  – précipitation de stratlingite interdite**

Le calcul donne alors une répartition minéralogique comportant de l'ettringite mais pas de l'hydroxyde d'aluminium amorphe (Tableau 50). Par ailleurs le rapport Al/Si du C-A-S-H est égal à 0.32, ce qui est largement supérieur aux résultats expérimentaux.

Nous reproduisons alors ce calcul avec Log  $K_{\text{Al(OH)}_3}$  égal à 8.12 en interdisant toujours la précipitation de la stratlingite.

Hydrate stable	Répartition (moles)	Al/Si
C-A-S-H	$9.958 \cdot 10^{-3}$	0.01
Al(OH) <sub>3</sub>	$8.509 \cdot 10^{-3}$	
Silice	$1.507 \cdot 10^{-2}$	

**Tableau 51. Répartition minéralogique des hydrates calculée pour Log  $K_{\text{Al(OH)}_3} = 8.12$**

Le calcul donne alors une répartition minéralogique cohérente avec les résultats expérimentaux, mais la stoechiométrie du C-A-S-H est incorrecte (Tableau 51). Ces résultats montrent donc que la constante de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium influence fortement l'incorporation d'aluminium dans les C-A-S-H. Nous proposons alors de modifier légèrement cette constante de solubilité de manière à rendre compte de la stoechiométrie observée expérimentalement dans les C-A-S-H. Ainsi, pour Log  $K_{\text{Al(OH)}_3}$  égal à 9.52, la répartition minéralogique est la suivante :



Hydrate stable	Répartition (moles)	Al/Si	C/S	Ca/(Al+Si)
C-A-S-H	1.000·10 <sup>-2</sup>	0.15	0.79	0.69
Al(OH) <sub>3</sub>	4.690·10 <sup>-3</sup>			
Silice	1.691·10 <sup>-2</sup>			

**Tableau 52. Répartition minéralogique des hydrates calculée pour Log K<sub>Al(OH)<sub>3</sub></sub> = 9.52**

Avec cette constante de solubilité de l'hydroxyde de l'hydroxyde d'aluminium, nous pouvons reproduire les résultats expérimentaux obtenus par Bach (Tableau 52). Notre modèle donne un rapport Al/Si de 0.15, C/S de 0.79 et Ca/(Al+Si) de 0.69 alors que l'étude expérimentale effectuée par Bach donne respectivement un rapport de 0.15, 0.75 et 0.66. Le léger écart, entre le modèle et les résultats expérimentaux, peut s'expliquer par le fait que les échantillons ne soient pas exactement à l'équilibre. Bach propose en effet que l'ettringite soit métastable ou que l'équilibre ne soit pas complètement atteint.

Hydrate stable	[CaO]	[SiO <sub>2</sub> ]	[Al]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]
Composition ionique de la solution	2.5	2.3	-	1.5
Composition simulée	4.8	4.1	0.6	3.2

**Tableau 53. Comparaison entre la composition ionique expérimentale et simulée (les concentrations sont exprimées en mmol.L<sup>-1</sup>)**

La composition de la solution mesurée expérimentalement et celle simulée diffèrent légèrement (Tableau 53). L'écart entre les calculs et la simulation, notamment pour la concentration en sulfates, résulte directement de la présence d'ettringite dans les échantillons. Lorsque nous interdisons la précipitation de la stratlingite, le produit d'activité de cet hydrate stratlingite (Log  $\gamma = 50.74$ ) est supérieur à sa constante de solubilité (Log K = 49.58). Nous pouvons alors redéfinir cette constante de solubilité par le produit d'activité. Ainsi, le calcul à partir de nos conditions expérimentales, même lorsque la précipitation de stratlingite est autorisée, ne permet plus de précipiter cet hydrate.

Notre modèle thermodynamique permet de décrire l'état d'équilibre d'un mélange cimentaire réel avec une teneur importante en aluminium. Il permet d'établir la quantité d'aluminium incorporée dans les C-A-S-H, et donc d'en déduire la disponibilité de l'aluminium pour former d'autres hydrates dans la mesure où la solubilité des autres hydrates présents est connue.

Ces différents calculs appliqués montrent que les différents modèles thermodynamiques ne peuvent pas être manipulés aveuglément. En effet, leur utilisation requiert une bonne connaissance du processus d'hydratation des ciments, c'est-à-dire des chemins de réactions et des assemblages de phases stables et métastables.

### **8. Conclusion**

Ce modèle est donc contraint par les données expérimentales propres au C-A-S-H mais aussi aux C-S-H. Ainsi, la supposition faite sur la similarité entre les C-S-H et les C-A-S-H permet une description acceptable de ce dernier hydrate. Ce modèle thermodynamique pour les C-A-S-H permet en effet de prédire la stoechiométrie, la solubilité et la charge de surface.

Une voie envisageable d'amélioration serait la prise en compte d'électrolytes plus complexes avec par exemple des solutions d'alcalins.

# **Conclusion générale**

Dans un ciment, les principaux hydrates responsables de la cohésion sont les C-S-H et les C-A-S-H dont la structure, la stoechiométrie et la surface ont déjà fait l'objet de plusieurs études. L'objectif de cette étude était de proposer un modèle thermodynamique qui rende compte des différentes propriétés de ces hydrates.

Pour atteindre cet objectif, une première étape expérimentale a été déployée. Celle-ci visait à confirmer les résultats des travaux précédents à partir d'hydrates purs avec des conditions de synthèses et d'analyses unifiées.

Les échantillons de C-S-H( ) et de C-S-H( ) ont donc été synthétisés et caractérisés dans un état d'équilibre thermodynamique. La synthèse d'échantillons de C-S-H( ) dans un état métastable et leur caractérisation ont été possible grâce à une méthode de synthèse originale qui permet l'obtention de produits purs sans traces de Portlandite.

Plusieurs méthodes pour obtenir des C-A-S-H purs ont été explorées afin de tendre vers un mode de synthèse facilement répétable. Ces différents protocoles ont permis de mettre en évidence la stabilité des C-A-S-H vis-à-vis d'autres phases aluminates comme la katoite, la stratlingite ou les hydrogrenats.

La deuxième étape de cette étude a donc consisté à établir le modèle thermodynamique en lui-même. Pour y parvenir, nous avons d'abord décrit le système CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Par la suite nous avons complexifié ce système en décrivant le système CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O et plus particulièrement les C-A-S-H.

Les différents apports de la littérature et des données expérimentales obtenues dans ce travail nous ont incités à considérer distinctement le C-S-H( ), le C-S-H( ) et le C-S-H( ). L'étude consacrée à la silice a notamment permis de montrer la nécessité de considérer l'adsorption de calcium dans les calculs thermodynamique. De manière plus générale, nous avons montré par la suite l'intérêt d'un modèle thermodynamique reposant sur une description explicite de la surface des hydrates pour décrire leurs propriétés structurales, stoechiométriques et interfaciales. La différence entre ces trois modèles thermodynamiques de C-S-H tient principalement de l'expression de produits de solubilité différents. En effet, la cohérence de cette approche a imposé une description commune des réactions de surface.

Les données rapportées dans la littérature ont permis d'établir une relation étroite entre les C-S-H et les C-A-S-H. Ainsi, notre modèle s'est principalement articulé autour de l'hypothèse que l'ensemble des propriétés des C-A-S-H peut être décrit à partir d'une structure C-S-H à laquelle l'aluminium serait incorporé par l'intermédiaire de réactions de surface. Cette supposition a effectivement permis de décrire globalement les propriétés du C-A-S-H.

A partir de ce modèle thermodynamique, nous avons proposé une application à des mélanges cimentaires fictifs et réels. Nous avons alors déterminé la répartition minéralogique des hydrates de ces mélanges ainsi que la stoechiométrie du C-A-S-H.

L'intérêt de ce type de modèle thermodynamique a également été mis en évidence par l'exemple apporté sur l'adsorption d'alcalin à la surface de C-S-H de bas rapport C/S. En effet, la spécificité d'adsorption du potassium et du sodium a pu être décrite par le modèle du C-S-H( ). De plus, ces résultats ouvrent la voie à une discussion sur la pénétration ou non de l'alcalin dans l'interfeuille, comme cela a pu être mis en évidence dans un travail antérieur sur le césium.

Dans des travaux ultérieurs, il pourrait être intéressant de confronter nos modèles à des systèmes plus complexes en suspensions diluées pour s'approcher davantage des systèmes réels. Il serait également intéressant de vérifier l'interprétation faite au sujet des alcalins.

# Références

1. <http://www.cement.ca/fr/Manufacturing/L-histoire-du-ciment.html>. [cited.
2. <http://www.cement.ca/fr/Augmenter-l-utilisation-des-ajouts-cimentaires.html>. [cited.
3. Taylor, H.F.W., *Cement chemistry*. 1997: Academic press. 475.
4. Dron, R., *Mecanisme de la prise du laitier granule sous activation alcaline*. Biblio des ponts & chaussées , Ch VII : Le système CaO/SiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, 1973: p. 64-83.
5. Powers, T.C., *Structure and physical properties of hardened Portland cement paste*. Journal of american ceramic society, 1958. **41**(1): p. 1-6.
6. Jiang, S.P., J.C. Mutin, and A. Nonat, *Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process*. Cement and Concrete Research, 1996. **26**(3): p. 491-500.
7. Nachbaur, L., *Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise*. 1997, Université de Bourgogne: Dijon. p. 173.
8. Fischer, R. and H.-J. Kuzel, *Reinvestigation of the system C<sub>4</sub>A.nH<sub>2</sub>O - C<sub>4</sub>A.CO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O*. Cement and Concrete Research, 1982. **12**: p. 517-526.
9. Damidot, D., *Description d'une méthode pour calculer les diagrammes de phases solides-liquide. Application à l'étude du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>-CaCO<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O en relation avec l'hydratation du ciment*. Thèse d'habilitation, Université de Bourgogne, 1995.
10. Tang, F.J. and E.M. Gartner, *Influence of sulphate source on Portland cement hydration*. Advances in Cement Research, 1988. **1**(2): p. 67-74.
11. Passaglia, E. and R. Rinaldi, *Katoite, a new member of the Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub> series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals*. Bull. Mineral., 107,, 1984: p. 605-618.
12. Richardson, I.G., et al., *Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR and EELS*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(9): p. 2285-2288.
13. Stade, H. and D. Muller, *On the coordination of Al in ill-crystallized C-S-H phases formed by hydration of tricalcium silicate and by precipitation reactions at ambient temperature*. Cement and Concrete Research, 1987. **17**(4): p. 553-561.
14. Sun, G.K., J.F. Young, and R.J. Kirkpatrick, *The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples*. Cement and Concrete Research, 2006. **36**(1): p. 18-29.
15. Pardal, X., I. Pochard, and A. Nonat, *Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions*. Cement and Concrete Research, 2009. **39**(8): p. 637-643.
16. Andersen, M.D., H.J. Jakobsen, and J.r. Skibsted, *Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR spectroscopy*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(5): p. 857-868.
17. Steinour, H.H., *the system CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and the hydration of the calcium silicates*. Portland cement association, 1946.

18. Greenberg, S.A., et al., *Colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relations in the calcium oxide-silica-water system at 25°*. Journal of Physical Chemistry, 1965. **69**(1): p. 182-8.
19. Flint, E.P. and L.S. Wells, *Study of the system CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 30°C and of the reaction of water on the anhydrous calcium silicates*. Bureau of standard journal of research, 1934. **12**: p. 751-783.
20. Grutzek, M.W., A. Benesi, and B. Fanning, *<sup>29</sup>Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of tricalcium silicate hydrate*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**: p. 665-668.
21. Taylor, H.F.W., *Proposed structure for calcium silicate hydrate gel*. J.Amer.Ceram.Soc., 1986. **69**(6): p. 464-467.
22. Grutzek, M.W., J. Larosa-Thompson, and S. Kwan. *characteristics of C-S-H gels*. in *10 th Int'l Congress. chemistry of cement*. 1997. Suède.
23. Klur, I., et al. *C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR*. in *2nd international conference on NMR-spectroscopy of cement-based materials*. 1996. Bergamo: Springer.
24. Taylor, H.F.W., *Hydrated calcium silicates. Part 1. Compound formation at ordinary temperatures*. J. Chem. Soc., 1950: p. 3682-3690.
25. Courault, A.-C., *Simulation expérimentale des C-S-H dans les bétons modernes : étude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans les milieux complexes*. 2000, Université de Bourgogne: Dijon.
26. Gauffinet, S., et al., *Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique*. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, 1998. **327**(4): p. 231-236.
27. Bonaccorsi, E., S. Merlino, and A.R. Kampf, *The Crystal Structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H Phase*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(3): p. 505-512.
28. Renaudin, G., et al., *Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples-Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. **182**(12): p. 3312-3319.
29. Hamid, S.A., *The cristal structure of the IIA natural tobermorite Ca<sub>2.25</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>7.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub>] 1 H<sub>2</sub>O*. Zeitschrift für Kristallographie, 1981. **154**: p. 189.
30. Bernal, J.D., *The structure of cement hydration compounds*, Proc. 3rd Int. Symp. Chem. Cem., London, 1952. Cement and Concrete Association, 1954.
31. Lippmaa, E., et al., *A high resolution <sup>29</sup>Si NMR study of the hydration of tricalcium silicate*. Cement Concrete Research, 1982. **12**: p. 597-602.
32. Taylor, H.F.W. and J.W. Howison, *Relationships between calcium silicates and clay minerals*. Clay Miner. Bull. , 1956. **3** **98-111**.
33. Viallis-Terrisse, H., *Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituant du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*. 2000, Université de Bourgogne: Dijon.
34. Young, J.F. and W. Hansen, *Volume relationships for C-S-H formation based on hydration stoichiometries*. MRS Proceedings, 1986. **85**, **313**.
35. Feldman, R. and V.S. Ramachandran, *Differentiation of interlayer and adsorbed water in hydrated Portland cement by thermal analysis*. Cement and Concrete Research, 1971. **1**: p. 607-620.
36. Cong, X. and R.J. Kirkpatrick, *<sup>29</sup>Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate*. Advanced Cement Based Materials, 1996. **3**(3-4): p. 144-156.

37. Lognot, I. *NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al-substituted C-S-H synthesised in alkaline solutions*. in *2nd international conference on NMR-spectroscopy of cement-based materials*. 1996. Bergamo: Springer.
38. Klur, I., *Etude RMN de la structure des pâtes de ciment (silicates de calcium hydratés) en relation avec leurs propriétés d'assemblage*. 1995, Rapport d'avancement des travaux n°4.
39. Kalousek, G.L., *Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I, substitution of aluminium in the lattice of tobermorite*. J. Amer. Ceram. Soc., 1957. **40**(3): p. 74-80.
40. Copeland, L.E., et al., *Reactions of tobermorite gel with aluminates, ferrites and sulfates*. Journal of the PCA Research Development Laboratories, January 1967, 1967: p. 61-67.
41. Komarneni, S., et al., *Naturally occurring 1.4 nm tobermorite and synthetic jennite: Characterization by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy and cation exchange properties*. Cement and Concrete Research, 1987. **17**(6): p. 891-895.
42. Komarneni, S., et al.,  *$^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites*. Journal of Materials Science, 1985. **20**(11): p. 4209-4214.
43. Komarneni, S. and M. Tsuji, *Selective Cation Exchange in Substituted Tobermorites*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(9): p. 1668-1674.
44. Richardson, I.G. and G.W. Groves, *The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research, 1993. **23**: p. 131-138.
45. Richardson, I.G., *The nature of C-S-H in hardened cements*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**(8): p. 1131-1147.
46. Andersen, M.D., H.J. Jakobsen, and J. Skibsted, *Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Investigation*. Inorg. Chem., 2003. **42**(7): p. 2280-2287.
47. Andersen, M.D., H.J. Jakobsen, and J. Skibsted, *Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(5): p. 857-868.
48. Andersen, M.D., H.J. Jakobsen, and J. Skibsted, *A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy*. Cement and Concrete Research, 2006. **36**(1): p. 3-17.
49. Faucon, P., et al., *Triple-Quantum Two-Dimensional  $^{27}\text{Al}$  Magic Angle Nuclear Magnetic Resonance Study of the Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates*. J. Am. Chem. Soc., 1998. **120**(46): p. 12075-12082.
50. Lognot, I., I. Klur, and A. Nonat *NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al-substituted C-S-H synthesised in alkaline solutions*. in *2nd international conference on NMR-spectroscopy of cement-based materials*. 1996. Bergamo: Springer.
51. Chen, X., *Influence des ions aluminates sur la composition, la structure et les propriétés cohésives des hydrosilicates de calcium, constituants principaux de la pâte de ciment Portland hydratée*. 2007, Université de Bourgogne. p. 203.
52. Faucon, P., et al.,  *$^{27}\text{Al}$  mas NMR study on cement paste water degradation*. NMR Spectroscopy of Cement Based Materials.
53. Faucon, P., et al., *Characterization of aluminates hydrates of cement pastes by  $^{27}\text{Al}$  MQMAS NMR*. Inorganic Chemistry, 1998. **37**: p. 3726.
54. Faucon, P., et al., *Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) Depending on Their Ca/Si Ratio*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103**(37): p. 7796-7802.



55. Schneider, J., M.A. Cincotto, and H. Panepucci, *<sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes*. Cement and Concrete Research, 2001. **31**(7): p. 993-1001.
56. Wang, S.-D. and K.L. Scrivener, *<sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al NMR study of alkali-activated slag*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(5): p. 769-774.
57. Kantro, D.L., S. Brunauer, and C.H. Weise, *Development of surface in the hydration of calcium silicates. II Extension of investigations to earlier and later stages of hydration*. J.Phys.Chem., 1962. **66**: p. 1804-1809.
58. Klur, I., *Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés, en relation avec leurs propriétés d'adhésion.*, in *Chimie-Physique/ESPCI (Zanni)*. 1996, Université Paris VI: Paris VI. p. 158 p.
59. Stade, V.H. and W. Wieker, *Zum aufbau schlecht geordneter calciumhydrogensilicate. I Bildung und eigenschaften einer schlecht geordneten calciumhydrogendisilicatphase*. Z.Anorg.Allg.Chem, 1980. **466**: p. 55-70.
60. Nonat, A. and X. Lecoq. *The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C<sub>3</sub>S hydration under controlled solution*. in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement based materials*. 1996. Bergamo, Italie: Spinger.
61. Lecoq, X., *Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> et des caractéristiques de ses produits de réaction*. 1993, Université de Bourgogne: Dijon.
62. Nonat, A., *The structure and stoichiometry of C-S-H*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1521-1528.
63. <http://www.mindat.org>. [cited].
64. Pellenq, R.J.M., et al., *A realistic molecular model of cement hydrates*. 2009. p. 16102-16107.
65. Plassard, C., *Etude fondamentale des mécanismes à l'origine de la cohésion des nanoparticules de silicates de calcium hydratés par microscopie à force atomique*. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2005.
66. Viallis-Terrisse, H., A. Nonat, and J.-C. Petit, *Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **244**(1): p. 58-65.
67. Labbez, C., et al., *Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **309**(2): p. 303-307.
68. Stein, H.N., *Surface charges on calcium silicates and calcium silicate hydrates*. Journal of colloid and interface science, 1968. **28**(2): p. 203-213.
69. Feldman, R. and P.J. Sereda, *A new model for hydrated Portland cement and its practical implications*. Engineering Journal, 1970. **53**(8/9): p. 53-59.
70. Daimon, M., et al., *Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate*. J.A.C.S., 1977. **60**(3-4): p. 110-114.
71. Jennings, H.M., *A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste*. Cement and Concrete Research, 2000. **30**(1): p. 101-116.
72. Jennings, H.M., *Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II*. Cement and Concrete Research, 2008. **38**(3): p. 275-289.
73. Greenberg, S.A. and T.N. Chang, *Investigation of colloidal hydrated calcium silicates I. Solubility products*. Jour. Chem. Soc., 1960. **64**: p. 1151-1157.
74. Ramachandran, A.R. and M.W. Grutzeck, *Effect of pH on the hydration of tricalcium silicate*. J.Am.Ceram.Soc., 1993. **76**(1): p. 72-80.
75. Roller, P.S. and G. Erwin, *The system calcium oxide silica water at 30 c - The association of silicate ion in dilute alkaline solution*. J.Am.Chem.Soc, 1940. **62**: p. 461-471.

76. Grutzeck, M., A. Benesi, and B. Fanning, *Silicon<sup>29</sup> magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates*. J.Amer.Ceram.Soc., 1989. **72**(4): p. 665-668.
77. Kalousek, G.L., *Studies of portions of the quaternary system soda-lime-silica-water at 25 C*. J.Res.Nat.Bur.Stand, 1944. **32**: p. 285-302.
78. Macphee, D.E., et al., *Solubility and aging of calcium silicate hydrates in alkaline solutions at 25°C*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. **72**(4): p. 646-654.
79. Stade, H., *On the reaction of C-S-H (Di, Poly) with alkali hydroxydes*. Cement and Concrete Research, 1989. **19**: p. 802-810.
80. Taylor, H.F.W., *A method for predicting alkali ion concentrations in cement pore solutions*. Advances in Cement Research, 1987. **1**(1): p. 5-16.
81. Hong, S.-Y. and F.P. Glasser *Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase*. Cement and Concrete Research, 1999. **29**: p. 1893-1903.
82. Greenberg, J.A., T.N. Chang, and E. Anderson, *Investigation of colloidal hydrated calcium silicates I) solubility products*. J.A.C.S, 1960. **61**: p. 1151-1157.
83. Gartner, E.M. and H.M. Jennings, *Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions*. J.A.C.S, 1987. **70**(10): p. 743-749.
84. Berner, U.R., *Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals*. Radiochimica Acta, 1988. **44/45**: p. 387-393.
85. Glasser, F.P., E.E. Lachowski, and D.E. Macphee, *Compositional model for calcium silicate hydrate (CSH) gels, their solubilities, and free energies of formation*. J. Am. Ceram. Soc., 1987. **70**(7): p. 481-485.
86. Fujii, K. and W. Kondo, *Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30°C*. J. C. S. Dalton, 1981. **2**: p. 645-651.
87. Kersten, M. *Thermodynamic aqueous solubility diagram for the binary solid-solution system C-S-H - H<sub>2</sub>O*. in *10th Int'l Congress Chemistry of Cement*. 1997.
88. Thomas, J.J. and H.M. Jennings, *Free-Energy-Based Model of Chemical Equilibria in the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(3): p. 606-612.
89. Kulik, D.A., *Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(5): p. 477-495.
90. Nonat, A., A.C. Courault, and D. Damidot, *A new model describing the variation of C-S-H Ca/Si ratio with lime concentration in solution*. Cement Wapno Beton, 2001. **5**: p. 184-191.
91. Steinour, H.H., *The system CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and the hydration of calcium silicates*. ?, 1947: p. 391-460.
92. Lecoq, X., *Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> et des caractéristiques de ses produits de réaction*. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1993.
93. Cong, X. and R.J. Kirkpatrick, *<sup>29</sup>Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate*. Advanced Cement Based Materials, 1996. **3**: p. 144-156.
94. Greenberg, S.A. and T.N. Chang, *Investigation of the colloid hydrated calcium silicates II) Solubility relationships in the calcium oxyde-silica-water system at 25 C*. J.Phys Chem, 1965. **69**(1): p. 182-188.
95. Garbev, K., et al., *Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 1: Synchrotron-Based X-Ray Diffraction*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(9): p. 3005-3014.
96. Garbev, K., et al., *Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 2: X-Ray and Thermogravimetry Study*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(9): p. 3015-3023.

97. Garrault-Gauffinet, S., *Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalciques et dicalciques.*, in *Thèse de Chimie-Physique*. 1998, Université de Bourgogne, Dijon: Dijon.
98. Breval, E., *C<sub>3</sub>A hydration*. Cement and Concrete Research, 1976. **6**: p. 129.
99. Minard, H., *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C<sub>3</sub>S - C<sub>3</sub>A - sulfates - alcalins*. 2003, Université de Bourgogne: Dijon. p. 186.
100. Haussonne, J.M., et al., *Traité des matériaux : Tome 16, Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration* p152-156.
101. Zuddas, P. and A. Mucci, *Kinetics of Calcite Precipitation from Seawater: II. The Influence of the Ionic Strength*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998. **62**(5): p. 757-766.
102. Alexander, G.B., W.M. Heston, and R.K. Iler, *The solubility of amorphous silica in water*. 1954: p. 453-455.
103. Greenberg, S.A. and E.W. Price, *The solubility of silica in solutions of electrolytes*. Jour of Chem Soc, 1957. **61**: p. 1539-1541.
104. Gunnarsson, I. and S. Arnorsson, *Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> in the range of 0° to 350°C at Psat*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2000. **64**(13): p. 2295-2307.
105. Greenberg, S.A. and T.N. Chang, *Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25°C*. The Journal of Physical Chemistry, 1965. **69**(1): p. 182.
106. Iler, R.K., *The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry.*, ed. J.W.a. sons. 1979, New York.
107. Ek, S., et al., *Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with 1H MAS NMR results*. Thermochemica Acta, 2001. **379**(1-2): p. 201-212.
108. Richardson, I.G. and G.W. Groves, *The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white portland cement/blast-furnace slag blends*. Journal of Materials Science, 1997. **32**(18): p. 4793-4802.
109. Gauffinet, S., et al., *Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique*. Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, 1998. **327**(4): p. 231-236.
110. Klur, I., et al., *C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR*, in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, A.-R.G. P. Colombet, H. Zanni, P. Sozzani, Editor. 1998, Springer: Berlin. p. 119-141.
111. Chen, J.J., et al., *Solubility and structure of calcium silicate hydrate*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1499-1519.
112. Bach, T.T.H., *Evolution physico-chimique des liants bas pH hydratés - Influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins*. 2010, Université de Bourgogne: Dijon.
113. Sarpola, A., *The hydrolysis of aluminium, a mass spectrometric study*. Acta Universitatis Ouluensis, 2007. **C279**.

# Annexes

## C-S-H : rétention d'alcalins

Ech.	[Li <sup>+</sup> ] mmol.L <sup>-1</sup>
1	1.82
2	3.60
3	5.37
4	7.22
5	9.18
6	11.02

**Tableau 54. Solution initiale**

Ech.	[CaO] mmol.L <sup>-1</sup>	[SiO <sub>2</sub> ] mmol.L <sup>-1</sup>	[Li <sup>+</sup> ] mmol.L <sup>-1</sup>
1	1.42	4.16	1.89
2	1.50	4.18	3.67
3	1.53	4.04	5.39
4	1.68	4.04	7.21
5	1.77	4.04	8.88
6	1.80	4.09	10.62

**Tableau 55. Filtrats dosés à l'équilibre après 4 semaines**

Ech.	[Cs <sup>+</sup> ] mmol.L <sup>-1</sup>
1	1.93
2	3.76
3	5.42
4	7.81
5	9.61
6	11.88

**Tableau 56. Solution initiale**

Ech.	[CaO] mmol.L <sup>-1</sup>	[SiO <sub>2</sub> ] mmol.L <sup>-1</sup>	[Cs <sup>+</sup> ] mmol.L <sup>-1</sup>
1	1.12	0.868	1.12
2	1.35	0.770	2.47
3	1.59	0.778	3.92
4	1.77	0.655	5.53
5	1.97	0.727	7.00
6	2.16	0.738	8.61

**Tableau 57. Filtrats dosés à l'équilibre après 4 semaines**

Ech.	[Rb <sup>+</sup> ] mmol.L <sup>-1</sup>
1	1.78
2	3.75
3	5.96
4	8.00
5	10.01
6	11.75

**Tableau 58. Solution initiale**

Ech.	[CaO] mmol.L <sup>-1</sup>	[SiO <sub>2</sub> ] mmol.L <sup>-1</sup>	[Rb <sup>+</sup> ] mmol.L <sup>-1</sup>
1	1.24	1.074	1.19
2	1.65	0.908	2.73
3	1.72	0.825	4.24
4	2.00	0.872	5.44
5	2.19	0.784	7.07
6	2.43	0.786	8.57

**Tableau 59. Filtrats dosés à l'équilibre après 4 semaines**

**Base de données thermodynamiques**

Données tirées de références variées et adaptées au formalisme PHREEQC d'après [9, 25]

## Ettringite



log\_k 55.19

delta\_h -80.32 kcal

## Monosulfo aluminate de calcium



log\_k 71.34

delta\_h -120.0 kcal

## Monocarboaluminate



log\_k 69.57

delta\_h 0 kcal

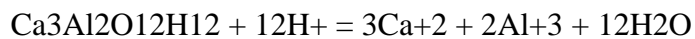
## Hemicarboaluminate



log\_k 85.41

delta\_h 0 kcal

## C3AH6



log\_k 78.65

delta\_h -137.0 kcal

## HGSILow



log\_k 76.11

delta\_h 0 kcal

## HGSiHigh



log\_k 72.63

delta\_h 0 kcal

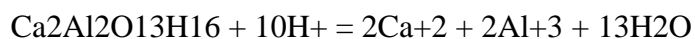
## C2ASH8



log\_k 49.58

delta\_h 0 kcal

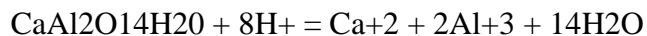
## C2AH8



log\_k 59.48

delta\_h 0 kcal

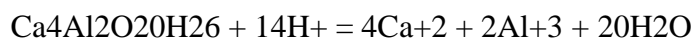
## CAH10



log\_k 37.65

delta\_h 0 kcal

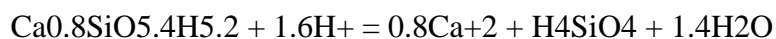
## C4AH13



log\_k 103.76

delta\_h 0 kcal

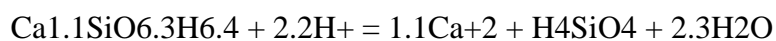
## C0.8SH2.6



log\_k 11.12

delta\_h 0 kcal

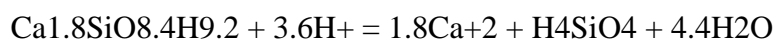
## C1.1SH3.2



log\_k 16.82

delta\_h 0 kcal

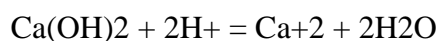
## C1.8SH4.6



log\_k 33.33

delta\_h 0 kcal

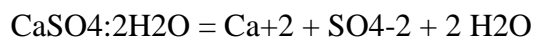
## Portlandite



log\_k 22.880

delta\_h -30.69 kcal

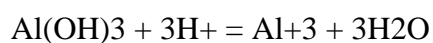
## Gypsum



log\_k -4.59

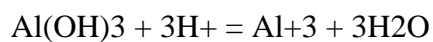
delta\_h -0.109 kcal

-analytic 68.2401 0.0 -3221.51 -25.0627

Al(OH)<sub>3</sub>(a)PQ

log\_k 10.38

delta\_h -27.045 kcal

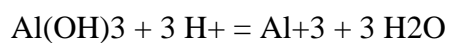
Al(OH)<sub>3</sub>(a)DD

log\_k 8.12

delta\_h -27.045 kcal



## Gibbsite



log\_k 7.15

delta\_h -22.800 kcal

## Calcite



log\_k -8.480

delta\_h -2.297 kcal

-analytic -171.9065 -0.077993 2839.319 71.595

## Aragonite

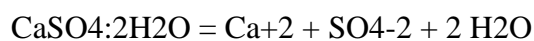


log\_k -8.336

delta\_h -2.589 kcal

-analytic -171.9773 -0.077993 2903.293 71.595

## Gypsum

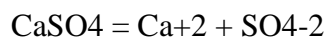


log\_k -4.580

delta\_h -0.109 kcal

-analytic 68.2401 0.0 -3221.51 -25.0627

## Anhydrite

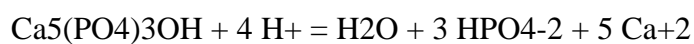


log\_k -4.360

delta\_h -1.710 kcal

-analytic 197.52 0.0 -8669.8 -69.835

## Hydroxyapatite



log\_k -3.421

delta\_h -36.155 kcal

## SiO2(a)



log\_k -2.710

delta\_h 3.340 kcal

-analytic -0.26 0.0 -731.0

## Chalcedony



log\_k -3.550

delta\_h 4.720 kcal

-analytic -0.09 0.0 -1032.0

## Quartz

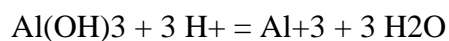


log\_k -3.980

delta\_h 5.990 kcal

-analytic 0.41 0.0 -1309.0

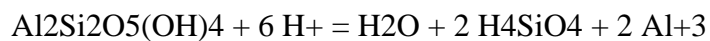
## Gibbsite



log\_k 8.110

delta\_h -22.800 kcal

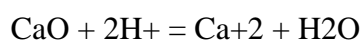
## Kaolinite



log\_k 7.435

delta\_h -35.300 kcal

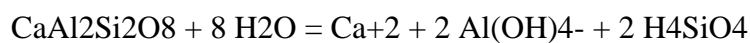
## Lime



log\_k 32.797

delta\_h -46.265 kcal

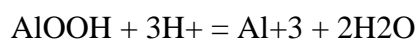
## Anorthite



$$\log_k \quad -19.714$$

$$\text{delta}_h \quad 11.580 \text{ kcal}$$

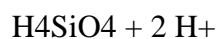
## Boehmite



$$\log_k \quad 8.578$$

$$\text{delta}_h \quad -28.13 \text{ kcal}$$

## Ca-Montmorillonite



$$\log_k \quad -45.027$$

$$\text{delta}_h \quad 58.373 \text{ kcal}$$

## Wollastonite



$$\log_k \quad 12.996$$

$$\text{delta}_h \quad -19.498 \text{ kcal}$$

Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>

$$\log_k \quad 73.867$$

$$\text{delta}_h \quad -106.335 \text{ kcal}$$

Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

$$\log_k \quad 1000$$

$$\text{delta}_h \quad -106.335 \text{ kcal}$$

## SiO2(a)PQ



log\_k -2.710

delta\_h 3.340 kcal

-analytic -0.26 0.0 -731.0

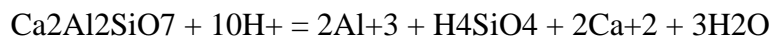
## amSiO2DD



log\_k -2.85

delta\_h 3.340 kcal

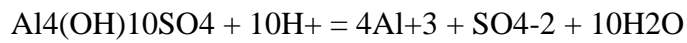
## Gehlenite



log\_k 56.822

delta\_h -116.125 kcal

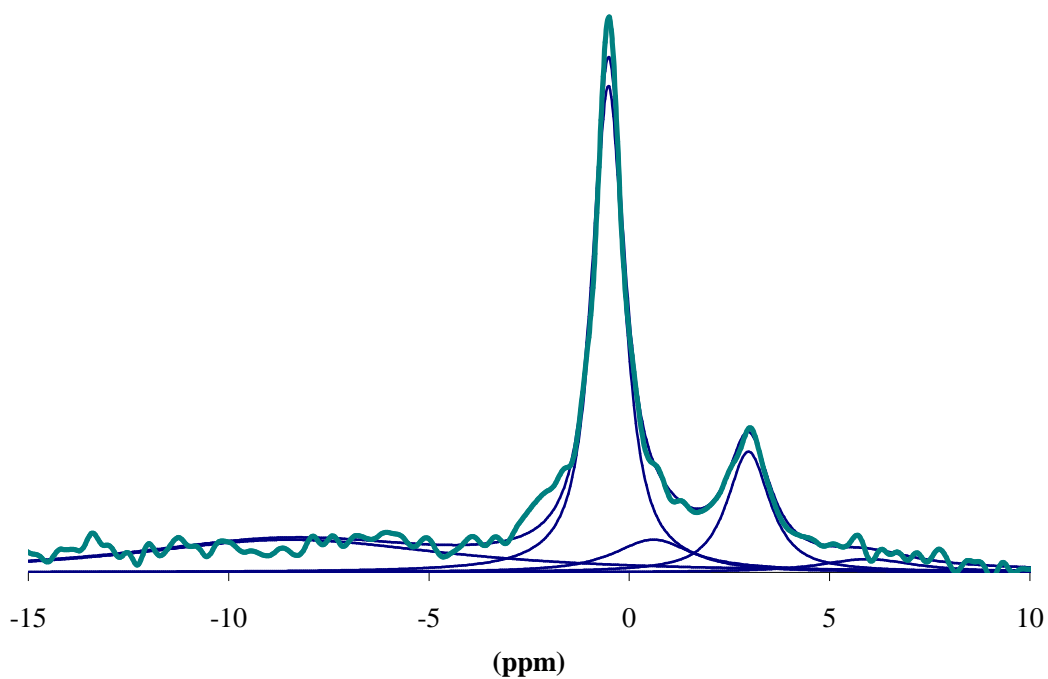
## Al4(OH)10SO4



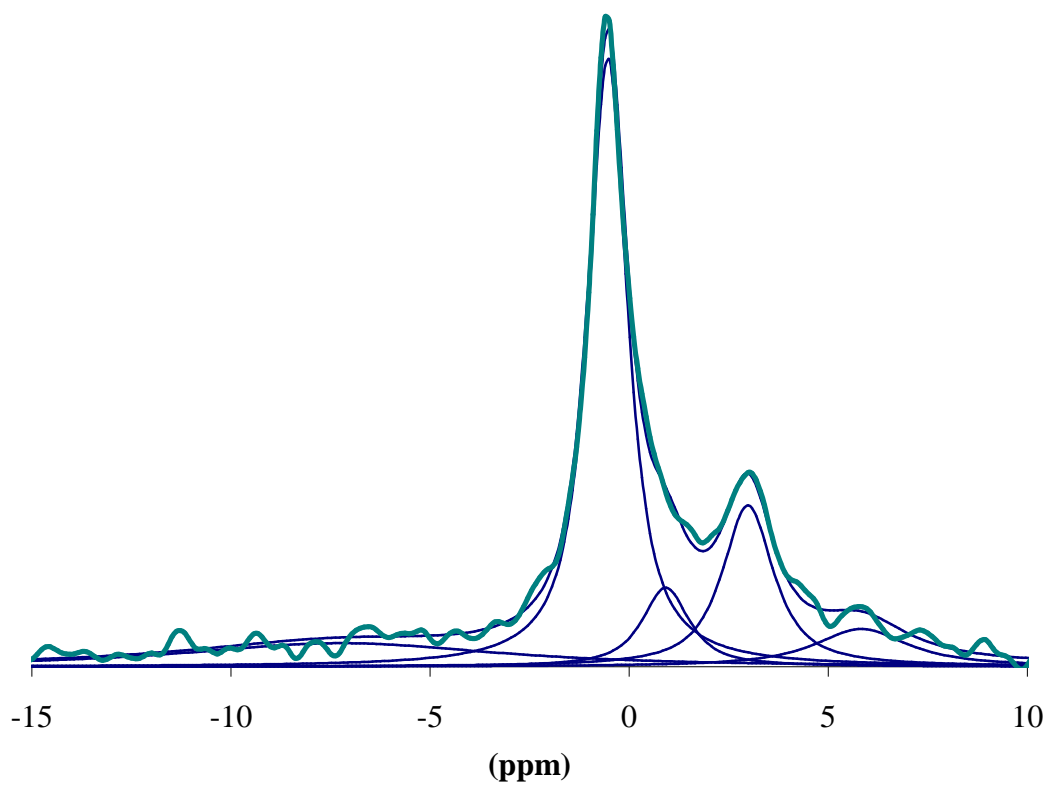
log\_k 22.7

delta\_h -0 kcal

**$^{29}\text{Si}$  RMN des échantillons de C-S-H de rapport 0.70, 0.75, 0.8, 0.90, 1.00 et 1.05 et leur décomposition**



**Figure 69. C-S-H de rapport C/S égal à 0.70**



**Figure 70. C-S-H de rapport C/S égal à 0.75**

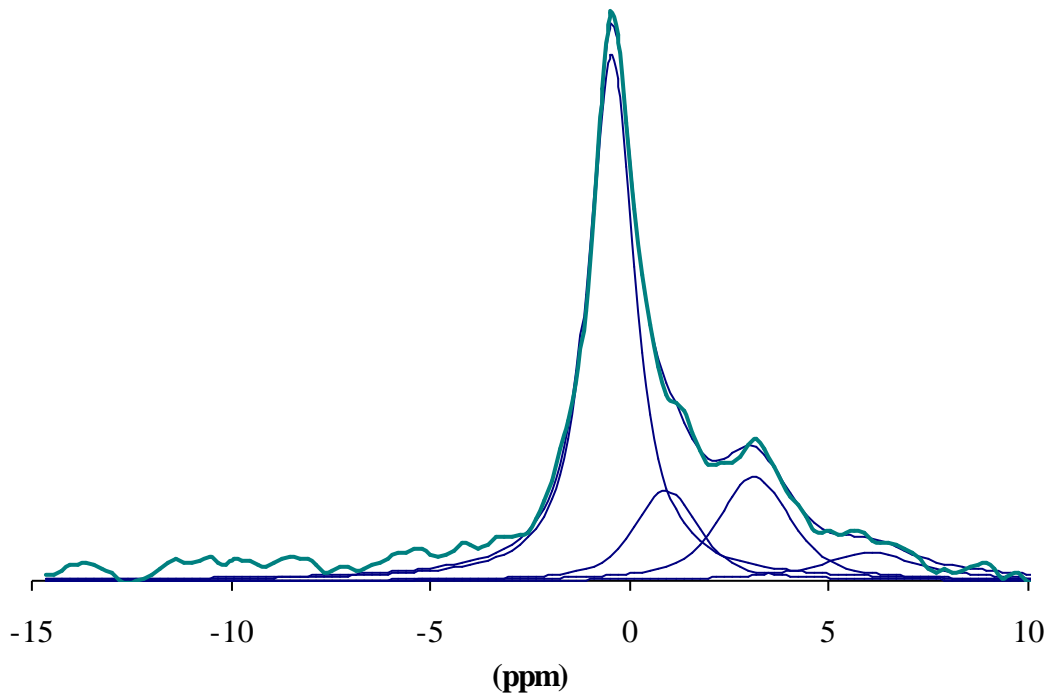


Figure 71. C-S-H de rapport C/S égal à 0.80

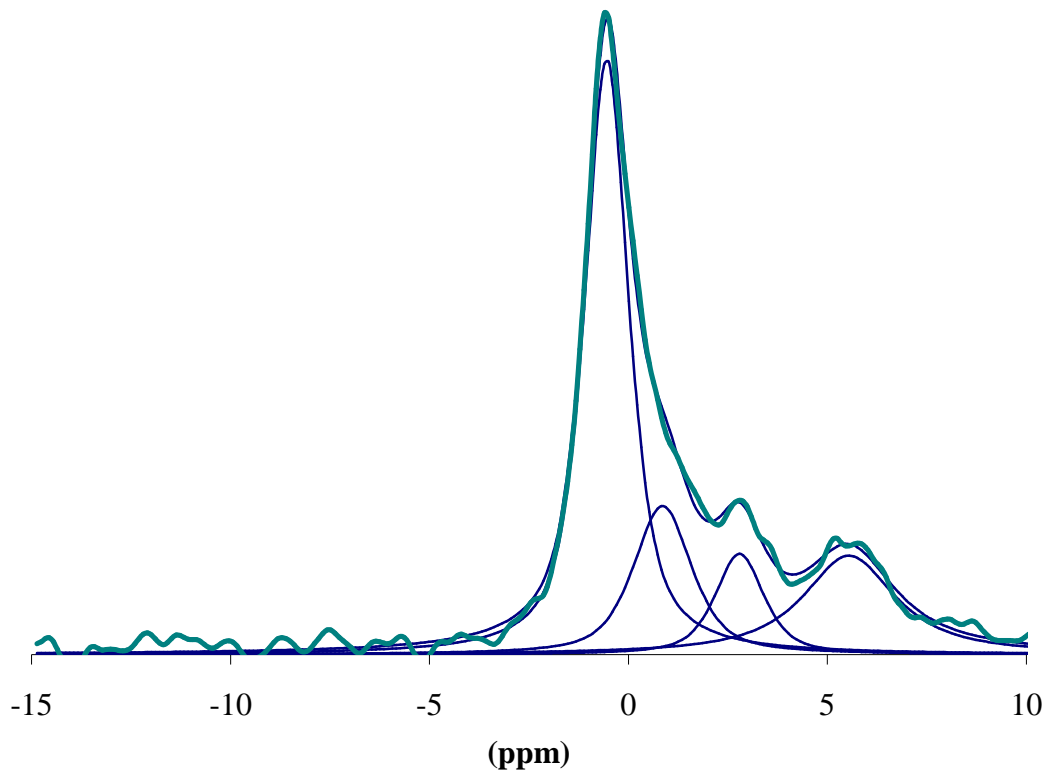


Figure 72. C-S-H de rapport C/S égal à 0.90

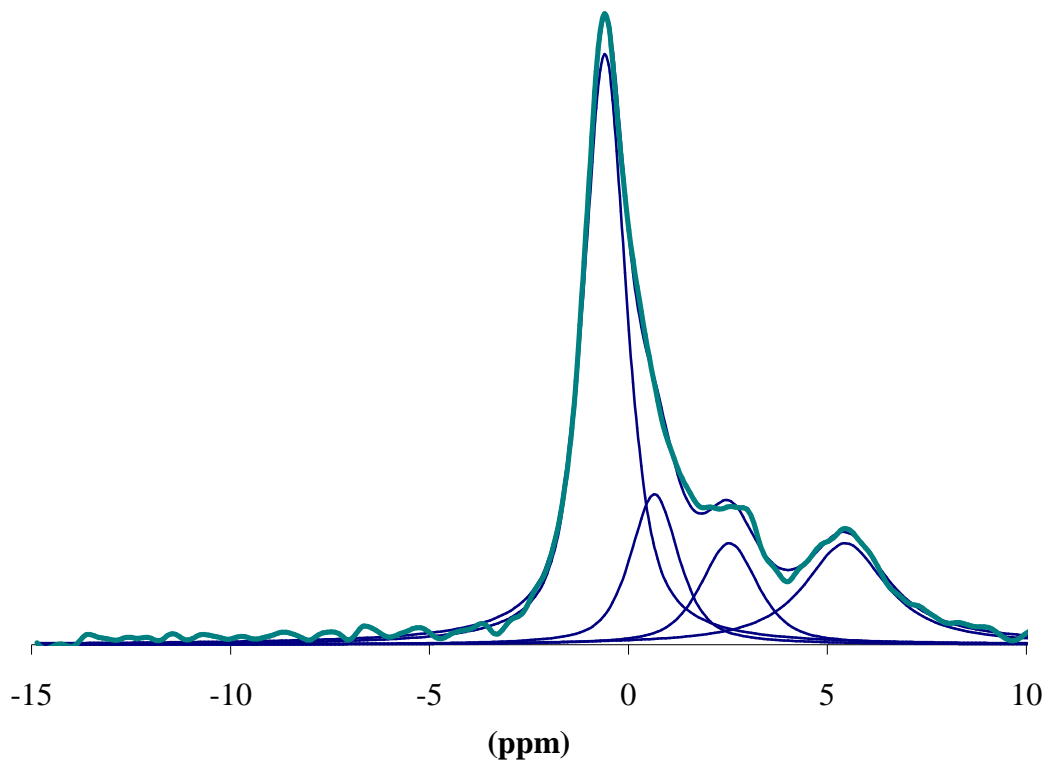


Figure 73. C-S-H de rapport C/S égal à 1.00

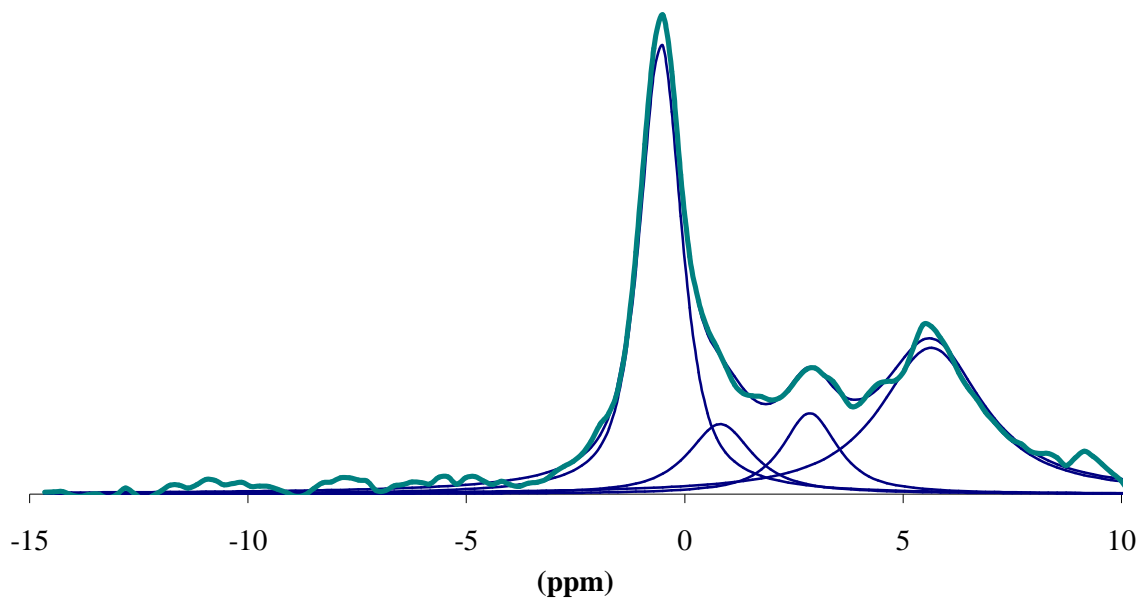


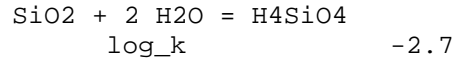
Figure 74. C-S-H de rapport C/S égal à 1.05

## Fichier input de modélisation pour les C-S-H( ), C-S-H( ), C-S-H( ) et C-A-S-H

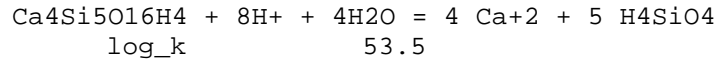
**TITLE Simulation C-S-H( )**

PHASES

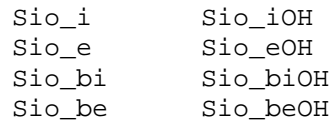
Sis



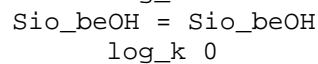
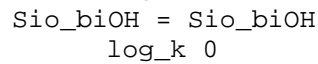
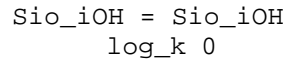
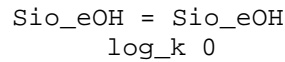
CSH



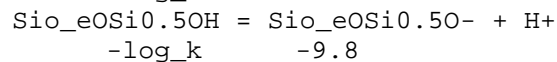
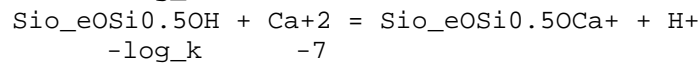
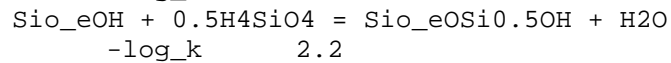
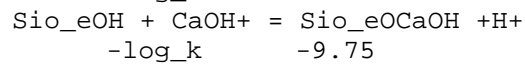
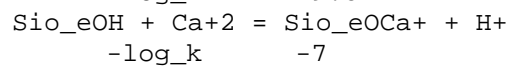
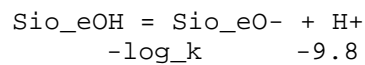
SURFACE\_MASTER\_SPECIES



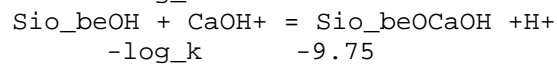
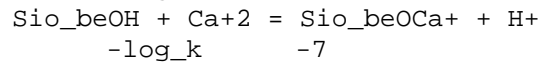
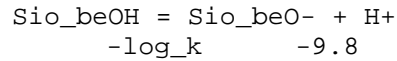
SURFACE\_SPECIES 1



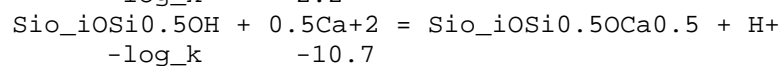
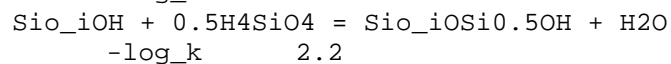
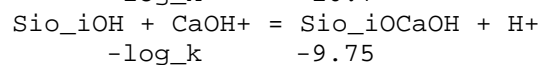
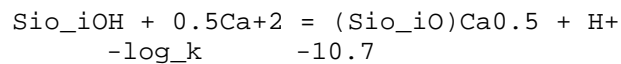
# Reactions of external site



# Reactions of external bridging tetraedra



# Reactions of internal site





```
# Reactions of internal bridging tetraedra
  Sio_biOH + 0.5Ca+2 = (Sio_biO)Ca0.5 + H+
    -log_k      -10.7
  Sio_biOH + CaOH+ = Sio_biOCaOH + H+
    -log_k      -9.75
```

**TITLE Simulation C-S-H( )**

PHASES

Sis

```
SiO2 + 2 H2O = H4SiO4
  log_k      -2.7
```

CSH

```
Ca2Si2O7H2 + 4H+ + H2O = 2 Ca+2 + 2 H4SiO4
  log_k      29.6      delta_h -14 kcal
```

SURFACE\_MASTER\_SPECIES

```
Sio_i Sio_iOH #silanol site of interlayer
Sio_e Sio_eOH #silanol site of outerlayer
```

SURFACE\_SPECIES 1

```
Sio_eOH = Sio_eOH
  log_k 0
Sio_iOH = Sio_iOH
  log_k 0
```

# Reactions of external site

```
Sio_eOH = Sio_eO- + H+
  -log_k      -9.8
Sio_eOH + Ca+2 = Sio_eOCa+ + H+
  -log_k      -7
Sio_eOH + CaOH+ = Sio_eOCaOH + H+
  -log_k      -9.75
Sio_eOH + 0.5H4SiO4 = Sio_eOSi0.5OH + H2O
  -log_k      3.2
Sio_eOSi0.5OH + Ca+2 = Sio_eOSi0.5OCa+ + H+
  -log_k      -7
Sio_eOSi0.5OH = Sio_eOSi0.5O- + H+
  -log_k      -9.8
Sio_eOSi0.5OH + CaOH+ = Sio_eOSi0.5OCaOH + H+
  -log_k      -9.75
```

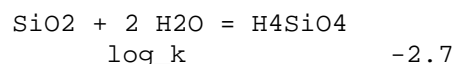
# Reactions of internal site

```
Sio_iOH + 0.5Ca+2 = (Sio_iO)Ca0.5 + H+
  -log_k      -10.7#-20.4
Sio_iOH + CaOH+ = Sio_iOCaOH + H+
  -log_k      -9.75
Sio_iOH + 0.5H4SiO4 = Sio_iOSi0.5OH + H2O
  -log_k      3.2
Sio_iOSi0.5OH + 0.5Ca+2 = Sio_iOSi0.5OCa0.5 + H+
  -log_k      -10.7
Sio_iOSi0.5OH + CaOH+ = Sio_iOSi0.5OCaOH + H+
  -log_k      -9.75
```

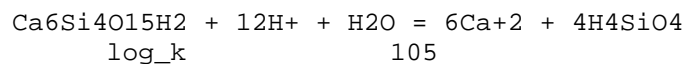
## TITLE Simulation C-S-H( )

## PHASES

Sis



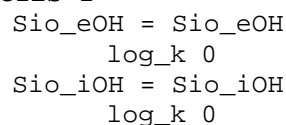
CSH



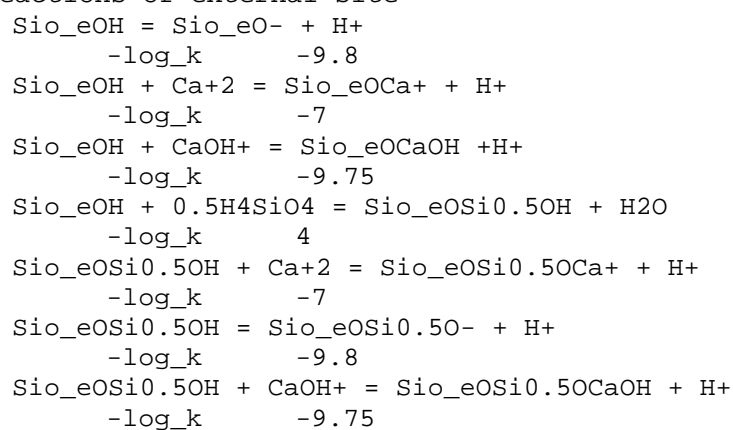
## SURFACE\_MASTER\_SPECIES

Sio\_i Sio\_iOH #silanol site of interlayer  
 Sio\_e Sio\_eOH #silanol site of outerlayer

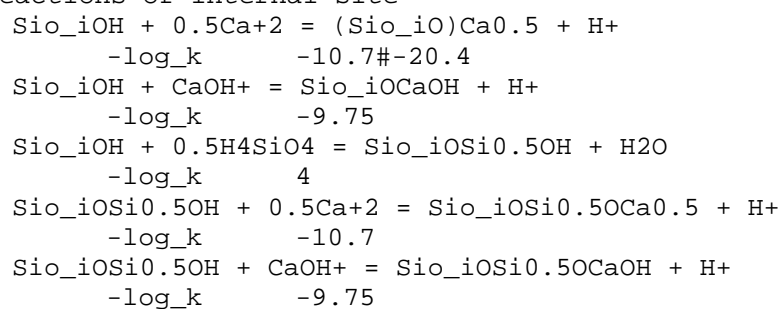
## SURFACE\_SPECIES 1



## # Reactions of external site



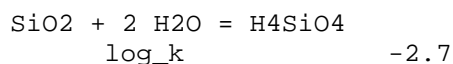
## # Reactions of internal site



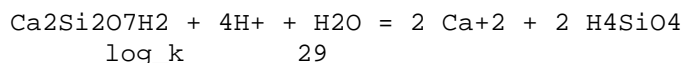
## TITLE C-A-S-H

## PHASES

Sis



CASH



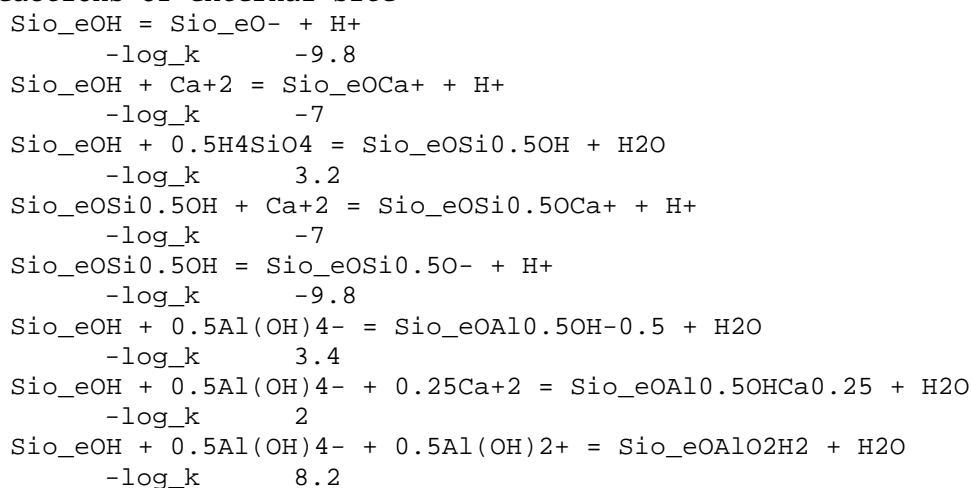
## SURFACE\_MASTER\_SPECIES

Sio\_i Sio\_iOH  
Sio\_e Sio\_eOH

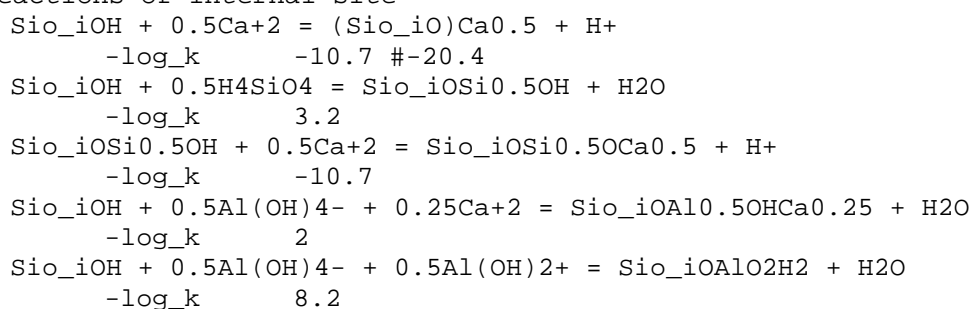
## SURFACE\_SPECIES 1

Sio\_eOH = Sio\_eOH  
log\_k 0  
Sio\_iOH = Sio\_iOH  
log\_k 0

## # Reactions of external site



## # Reactions of internal site



**Exemple d'utilisation pour le C-S-H( ) avec le formalisme PHREEQC**

Le fichier permet ici d'établir l'assemblage de phase, la chimie de la solution, la stoechiométrie du C-S-H, le potentiel de surface, et l'évolution de la structure.

```

TITLE Simulation C-S-H( )

PHASES                                (définition d'une phase absente de la base de donnée)

Sis
    SiO2 + 2 H2O = H4SiO4
    log_k -2.7
CSHb
    Ca2Si2O7H2 + 4H+ + H2O = 2 Ca+2 + 2 H4SiO4
    log_k 29.6

SURFACE_MASTER_SPECIES                (définition des sites titrables)

    Sio_i Sio_iOH #silanol site of interlayer
    Sio_e Sio_eOH #silanol site of outerlayer

SURFACE_SPECIES 1                    (définition des réactions de surface sur les sites titrables)
    Sio_eOH = Sio_eOH
    log_k 0
    Sio_iOH = Sio_iOH
    log_k 0

# Reactions of external site
    Sio_eOH = Sio_eO- + H+
    -log_k -9.8
    Sio_eOH + Ca+2 = Sio_eOCa+ + H+
    -log_k -7
    Sio_eOH + CaOH+ = Sio_eOCaOH +H+
    -log_k -9.75
    Sio_eOH + 0.5H4SiO4 = Sio_eOSi0.5OH + H2O
    -log_k 3.2
    Sio_eOSi0.5OH + Ca+2 = Sio_eOSi0.5OCa+ + H+
    -log_k -7
    Sio_eOSi0.5OH = Sio_eOSi0.5O- + H+
    -log_k -9.8
    Sio_eOSi0.5OH + CaOH+ = Sio_eOSi0.5OCaOH + H+
    -log_k -9.75

# Reactions of internal site
    Sio_iOH + 0.5Ca+2 = (Sio_iO)Ca0.5 + H+
    -log_k -10.7#-20.4
    Sio_iOH + CaOH+ = Sio_iOCaOH + H+
    -log_k -9.75
    Sio_iOH + 0.5H4SiO4 = Sio_iOSi0.5OH + H2O
    -log_k 3.2
    Sio_iOSi0.5OH + 0.5Ca+2 = Sio_iOSi0.5OCa0.5 + H+
    -log_k -10.7
    Sio_iOSi0.5OH + CaOH+ = Sio_iOSi0.5OCaOH + H+
    -log_k -9.75

EQUILIBRIUM_PHASES 1
    CSHb 0 0 (hydrate dont la precipitation est autorisé)
    Portlandite 0 0
    Lime 0 0.0411 (quantité de matière introduite)

```

## Annexes

```
Sis          0 0.0450    (quantité de matière introduite)

SURFACE 1          (définition de la surface et des sites de surface)
  -equilibrate with solution 1
    Sio_eOH CSHb          equilibrium_phase      0.5      248366
    Sio_iOH CSHb          equilibrium_phase      1.5      248366
  -diffuse_layer 1e-009

SOLUTION 1         (description de la solution)
  temp      25
  pH        7      charge          (électroneutralité de la solution ajustée par le pH)
#  units    mmol/kgw
#  redox    pe
  -water    0.25      # kg

END

SELECTED_OUTPUT    (fichier de sortie)
  -file          CSHb.xls
  -reset         false
  -step          true
  -ph            true
  -reaction      true

USER_PUNCH         (fichier de sortie – choix et organisation des données de
                  sortie)

-headings  Ca_inSol Si_inSol Portlandite CSHb Sis C/S P_Zeta lg_moy_chaine
          nsites ratio
-start

10 REM assemblage de phases et chimie de la solution
20 PUNCH TOT("Ca")
30 PUNCH TOT("Si")
40 PUNCH EQUI("Portlandite")
50 PUNCH EQUI("CSHb")
60 PUNCH EQUI("Sis")

70 REM calcul du rapport C/S de la phase C-S-H
80 xca =
MOL("Sio_iOCaOH")+MOL("Sio_eOCa+")+MOL("Sio_eOSi0.5OCa+")+MOL("Sio_eOSi0.5O
CaOH")+MOL("Sio_iOSi0.5OCaOH")+MOL("(Sio_io)Ca0.5")/2+MOL("Sio_iOSi0.5OCa0.
5")/2+MOL("Sio_eOCaOH")
90 xca = xca*TOT("water")
100 xca = xca+EQUI("CSHb")*2
110 xsi =
MOL("Sio_iOSi0.5OH")/2+MOL("Sio_eOSi0.5OH")/2+MOL("Sio_iOSi0.5OCa0.5")/2+MO
L("Sio_eOSi0.5OCa+")/2+MOL("Sio_eOSi0.5O-
")/2+MOL("Sio_eOSi0.5OCaOH")/2+MOL("Sio_iOSi0.5OCaOH")/2
120 xsi = xsi*TOT("water")
130 chaine = xsi
140 xsi = xsi+EQUI("CSHb")*2
150 c_bi_s = xca/xsi
160 PUNCH c_bi_s

170 REM calcul du potentiel de surface
180 PUNCH EDL("psi")

190 REM calcul de la longueur de chaine moyenne
200 q1 = EQUI("cshb")*2-(chaine*2)
```

```
210 q2 = (chaine*3)
220 lgmoy = (2*q2/q1)+2
230 PUNCH lgmoy

240 REM verification du nombre de sites de surfaces
250 sitesext = TOT("Sio_e")*TOT("water")
260 sitesint = TOT("Sio_i")*TOT("water")
270 totsit = sitesext+sitesint
280 PUNCH totsit
290 fracexint = sitesint/sitesext
300 PUNCH fracexint
-end

SAVE equilibrium_phases 1
SAVE solution 1
SAVE surface 1

END

USE equilibrium_phases 1
USE solution 1
USE surface 1
End
```